

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN**  
**FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA**



**TESIS**

**DESARROLLO DE MATERIALES HÍBRIDOS  
NANOESTRUCTURADOS CON CARACTERÍSTICAS  
MAGNÉTICAS MODULABLES**

**P R E S E N T A**

**NUBIA ESTHER TORRES MARTÍNEZ**

**EN OPCIÓN AL GRADO DE DOCTOR EN INGENIERIA  
DE MATERIALES**

**DICIEMBRE, 2017**

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN**  
**FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA**  
**SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO**



**TESIS**

**DESARROLLO DE MATERIALES HÍBRIDOS  
NANOESTRUCTURADOS CON CARACTERÍSTICAS  
MAGNÉTICAS MODULABLES**

**P R E S E N T A**

**NUBIA ESTHER TORRES MARTÍNEZ**

**EN OPCIÓN AL GRADO DE DOCTOR EN INGENIERIA  
DE MATERIALES**

**SAN NICOLÁS DE LOS GARZA, NUEVO LEÓN, MÉXICO**

**DICIEMBRE 2017**

**UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON**  
**FACULTAD DE INGENIERIA MECANICA Y ELECTRICA**  
**SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO**

Los miembros del Comité de Tesis recomendamos que la Tesis "Desarrollo de materiales híbridos nanoestructurados con características magnéticas modeulables" realizada por el alumna "Nubia Esther Torres Martínez", con número de matrícula 1159380, sea aceptada para su defensa como opción al grado de "Doctor en Ingeniería de Materiales".

El Comité de Tesis



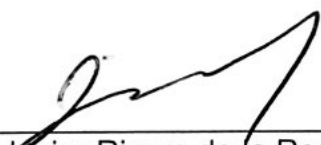
\_\_\_\_\_  
Dr. Marco Antonio Garza Navarro  
Director



\_\_\_\_\_  
Dr. Virgilio A. González González  
Revisor



\_\_\_\_\_  
Dr. Alejandro Torres Castro  
Revisor



\_\_\_\_\_  
Dr. Javier Rivera de la Rosa  
Revisor



\_\_\_\_\_  
Dr. Daniel Sánchez Martínez  
Revisor

Vo. Bo.



\_\_\_\_\_  
Dr. Simón Martínez Martínez  
Subdirector de Estudios de Posgrado



San Nicolás de los Garza, Nuevo León, Diciembre del 2017.



A la hermosa familia con la que Dios me ha bendecido.

A mi amado esposo, David Mares, a nuestra preciosa hijita y nuestro perro Otto; ustedes son mis razones y motivos para ser mejor cada día, gracias a su amor, comprensión y cariño hoy culmino este ciclo.

Mis amores, esto es por y para ustedes, gracias por ser parte de mi vida, los amo.





## **RECONOCIMIENTOS Y AGRADECIMIENTOS**

A los doctores de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Nuevo León Javier Rivera de la Rosa, Jorge Guzmán Mar y Aracely Hernández Ramírez por permitirme hacer uso de las instalaciones y equipos de laboratorio de su facultad, por dejarme asistir como oyente a la clase de separaciones analíticas, por compartirme reactivos y sobretodo su experiencia y conocimientos, gracias.

Mi reconocimiento y agradecimiento al Doctor Raúl Guillermo López Campos del CIQA Saltillo por su tiempo, asesoría y por facilitarme artículos científicos acordes a este trabajo de investigación.

A todos los mexicanos que mediante sus impuestos contribuyen a que haya fondos económicos para el financiamiento de proyectos científicos y tecnológicos administrados por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, CONACYT, gracias a ellos la realización y divulgación de este proyecto ha sido posible.

Al equipo de Quantum Design de San Diego, California. Por la ayuda brindada para la realización de algunas medidas magnéticas de las muestras presentadas en esta investigación. A Igor Fier por la asesoría y capacitación para el uso del magnetómetro VSM del CIIDIT.

A los Maestros en Ciencias Osiel Lucas Flores y José Cirilo Garay Castillo por compartirme consejos y conocimientos de química orgánica que fueron de utilidad para la realización de este proyecto de tesis.

Al Químico Farmacéutico Biólogo Francisco Legorreta, por su amistad y por ponerme en contacto con los doctores Aracely Hernández y Jorge Guzmán, gracias Franky.

A la Universidad Autónoma de Nuevo León, UANL, a la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica, al cuerpo académico del DIMAT y el CIIDIT, en especial a mis revisores y asesor de tesis.

# ÍNDICE

<b>Resumen</b>	1
<b>Introducción</b>	3
<b>Capítulo 1 Antecedentes</b>	6
1.1. Los polímeros inteligentes	6
1.1.1. Los polímeros pH-sensitivos	7
1.1.2. Los polisacáridos iónicos pH-sensitivos	8
1.1.3. Características generales de los polisacáridos iónicos	9
1.2. Nanopartículas magnéticas para aplicaciones médicas	11
1.2.1. Las nanopartículas mono-dominio y el superparamagnetismo.	12
1.2.2. Efectos superficiales e interacciones entre nanopartículas magnéticas	15
1.3. La síntesis de materiales híbridos magnéticos	16
1.3.1. La síntesis de materiales híbridos basados en matriz de CMC	19
1.4. Motivación	20
1.5. Hipótesis y objetivo	21
<b>Capítulo 2 Metodología Experimental</b>	22
2.1. Materiales utilizados	22
2.2. Procedimiento de síntesis	23
2.2.1. Planteamiento	23
2.2.2. Metodología de síntesis.	24
2.2.3. Protocolo experimental	27
2.3. Caracterización de los HNM	29
2.3.1. Microscopia electrónica de transmisión	29
2.3.2. Espectroscopia de infrarrojo	30
2.3.3. Medidas magnéticas estáticas	30
<b>Capítulo 3 Resultados y discusión</b>	32
3.1. Caracterización cristalina y morfológica	32
3.1.1. Morfología y cristalinidad de las muestras CMC/CTAB/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	32
3.1.2. Morfología y cristalinidad de las muestras CMC/CTAB/CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	40
3.1.3. Morfología y cristalinidad de las muestras CMC/CTAB/MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	49

3.2 Interacciones CMC/CTAB y CMC/CTAB/MFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	58
3.2.1. Interacciones CMC/CTAB	58
3.2.2. Interacciones CMC/CTAB/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	60
3.2.3. Interacciones CMC/CTAB/CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	63
3.2.4. Interacciones CMC/CTAB/MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	66
3.2.5. Mecanismo de formación de nanoestructuras híbridas CMC/CTAB/MFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	68
3.3 Propiedades Magnéticas Estáticas	71
3.3.1. Propiedades Magnéticas Estáticas de las composiciones CMC/CTAB/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	71
3.3.2 Propiedades Magnéticas Estáticas de las composiciones CMC/CTAB/CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	77
3.3.3. Propiedades Magnéticas Estáticas de las composiciones CMC/CTAB/MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	80
<b>Capítulo 4 Conclusiones y recomendaciones</b>	85
4.1. Conclusiones	85
4.2. Recomendaciones	87
<b>Referencias bibliográficas</b>	88
<b>Anexo</b>	94
La espinela inversa	95
Cartas cristalográficas	99
JCPDS: 19-0629 Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	99
JCPDS: 22-1086 CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	100
JCPDS: 38-0430 MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	100
<b>Índice de figuras</b>	101
<b>Índice de tablas</b>	106
<b>Apéndice A Producción Científica</b>	107

## RESUMEN

En esta investigación se reporta el desarrollo de materiales híbridos nanoestructurados (HNM, por sus siglas en inglés), basados en nanopartículas de óxidos metálicos tipo espinela (SMON, por sus siglas en inglés) estabilizadas en templetes de complejos de coordinación formados por el polisacárido carboximetil-celulosa (CMC) y el surfactante catiónico bromuro de cetiltrimetil-amonio (CTAB). La síntesis de los HNM se logró mediante una ruta novedosa y de un solo paso, que involucró la hidrólisis de sales inorgánicas de metales de transición  $MCl_2 \cdot 4H_2O$  [ $M = Fe(II)$ ,  $Co(II)$  o  $Mn(II)$ ] y  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  en medios acuosos en presencia de la CMC y el CTAB. Los HNM se caracterizaron por microscopia electrónica de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés), usando técnicas de imagen en campo claro, contraste en Z y difracción de electrones; por espectroscopia de infrarrojo (FTIR); y medición de propiedades magnéticas estáticas.

Los resultados obtenidos de la caracterización de los HNM desarrollados indican que la morfología y tamaño de los templetes CMC/CTAB, la distribución de tamaño de partícula de las SMON, y la densidad de su arreglo en los templetes pueden ajustarse a partir del control de la relación en peso CTAB:SMON usada en la síntesis; así como también del tiempo de hidratación de la CMC. El control de las características de los HNM como función de estos parámetros se encuentra relacionada a la competencia de las SMON y las moléculas de CTAB por ocupar sitios intermoleculares cercanos a grupo carboximetilos ( $RCH_2OCOO^-$ ) de la CMC. Además, se obtuvo que las propiedades magnéticas de los HNM son altamente dependientes del grado de confinamiento o densidad del arreglo de las SMON en los templetes. Esto sugiere que las propiedades magnéticas de los HNM pueden modularse a partir del control en el tamaño y morfología de los templetes, del tamaño de las SMON y la cantidad de éstas en los templetes.

Estos resultados indican que fue posible el desarrollo de materiales híbridos nanoestructurados basados en nanopartículas de óxidos metálicos tipo espinela estabilizadas en templetes de complejos de coordinación CMC/CTAB, como conocimiento básico para la obtención de nuevos materiales con características magnéticas modulables.

Más aún, estos resultados corroboran la hipótesis que sustenta este trabajo de investigación, por lo que se concluye que a partir de una reacción de hidrólisis de sales inorgánicas de metales de transición  $MCl_2 \cdot 4H_2O$  [ $M = Fe(II)$ ,  $Co(II)$  o  $Mn(II)$ ] y  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  disueltas en disoluciones acuosas de carboximetil-celulosa (CMC) y bromuro de cetiltrimetil-amonio (CTAB), es posible la síntesis de materiales híbridos nanoestructurados basados en nanopartículas de óxidos metálicos tipo espinela (SMON) estabilizadas en templetes de complejos de coordinación CMC/CTAB, cuyas características magnéticas son modulables.



## INTRODUCCIÓN

Según las estimaciones de la Organización Mundial de la Salud para 2011, el cáncer causa ahora más muertes que todas las cardiopatías coronarias o todos los incidentes cerebrovasculares. La continuidad de las transiciones demográficas y epidemiológicas globales, señalan un incremento de personas con cáncer cada vez mayor, especialmente en los países de ingresos bajos y medios, con más de 20 millones de nuevos casos de cáncer esperados para el año 2025. La estimación de la incidencia mundial y la mortalidad de 27 principales tipos de cáncer y sus combinaciones ascendió a 14.1 millones de nuevos casos y a 8.2 millones de muertes en 2012 según la serie GLOBOCAN de la Agencia Internacional de Investigación sobre el Cáncer; estas estimaciones tienen como objetivo proveer la evidencia y el impulso para el desarrollo de recursos y estrategias de contingencia para reducir el índice de cáncer en todo el mundo [1].

En la actualidad, los avances en los tratamientos médicos han incrementado el índice de pacientes con cáncer que sobrevive a su enfermedad. Sin embargo, hablar de cáncer involucra en realidad la consideración de una cantidad diversa de enfermedades, que comparten el crecimiento sin control y la propagación de células anormales del cuerpo. Las células normales crecen, se dividen y mueren de forma ordenada, siendo la división muy rápida en los primeros años de vida de la persona. Posteriormente, la división de las células únicamente se lleva a cabo para reemplazar células desgastadas o moribundas y reparar lesiones. Las células cancerosas, sin embargo, continúan su división y se acumulan formando tumores que se comprimen e invaden y destruyen el tejido normal. Además, las células cancerosas pueden desprenderse y viajar a través de la sangre o el sistema linfático a otras partes del cuerpo, donde se establecen y continúan creciendo en un proceso que se conoce como metástasis [2].

Hoy en día, los tratamientos oncológicos son muy intrusivos, largos e intensivos y requieren continuas visitas hospitalarias y numerosos cuidados en el hogar. Los principales métodos de tratamiento son la quimioterapia, que cuenta con efectos secundarios importantes como náuseas, vómitos, anemia y la pérdida del cabello; la radiación, que suele emplearse junto al procedimiento anterior; la cirugía, combinada con la quimioterapia y la radioterapia; y el trasplante de médula [2]. Es por esto que el

desarrollo de terapias oncológicas menos invasivas es de potencial interés. En este contexto, la aplicación de la nanotecnología en el área médica y biomédica ha sido motivo de numerosos reportes relacionados a la obtención de nanoestructuras y materiales híbridos nanoestructurados (HNM, por sus siglas en inglés) con potenciales aplicaciones en el desarrollo de vehículos de entrega de fármacos, dosificadores, terapia genética y de RNA interferente, ingeniería de tejidos, agentes de contraste para resonancia magnética, inductores de hipertermia, entre otros.

Por ejemplo, se ha sugerido el uso de nanopartículas de óxidos metálicos tipo espinela (SMON, por sus siglas en inglés) estabilizadas en templates asimétricos o esféricos de polímeros, tales como el poliestireno y poli (divinilbenceno), para la preparación de sondas multimodales, biosensores o inductores de hipertermia [3-5]. Sin embargo, la solubilidad de dichos polímeros en medios no polares restringe su aplicación en estos sistemas, dado que los HNM resultantes deben someterse antes a procesos secundarios de modificación superficial. Es por esto que el uso de polímeros inteligentes “solubles” en agua como templates para la estabilización de las SMON ha captado la atención de la comunidad científica; así como por su versatilidad en la preparación de vehículos de transporte de fármacos, cuya respuesta de entrega puede “activarse” mediante cambios en la temperatura o el pH del medio en que son dispersos [6-8]. De entre los materiales útiles para este tipo de aplicación sobresalen los polisacáridos y polipéptidos, debido a que la degradación de su cadena principal es susceptible a estímulos ambientales, como los antes mencionados, o como resultados de reacciones enzimáticas.

Al respecto, la carboximetil-celulosa (CMC) es un polisacárido semi-sintético, derivado de la celulosa, que se obtiene luego de la sustitución parcial de los grupos hidroximetilos nativos de la celulosa, por grupos carboximetilos [9]. El grado de sustitución (DS) de estos grupos funcionales es generalmente reportado como un promedio de grupos carboximetilos por unidad de monómero. A causa de esta sustitución, la CMC tiene un carácter polianiónico a pH por encima de 4, que se pierde por debajo de este valor, ya que sus grupos carboximetilos son susceptibles a protonarse.

La CMC se comercializa comúnmente como una sal de sodio soluble en agua. Más aún, en disolución acuosa con otros cationes metálicos, los cationes de sodio pueden reemplazarse [10]. Esta característica ha sido útil en la síntesis de HNM basados en CMC

y nanoestructuras de cobre (Cu), hierro (Fe) o plata (Ag), partiendo de los complejos de coordinación entre CMC y los cationes metálicos en cuestión [10-13]. Además, debido al carácter polielectrolítico de la CMC, es factible la preparación de templates a partir de la agregación de sus macromoléculas. Esto puede lograrse a través de la adición de agentes surfactantes catiónicos, tales como el bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB), en disoluciones acuosas del polisacárido [9, 14, 15]. La formación de estos templates, y su morfología, depende de la capacidad de la CMC y las moléculas de surfactantes de interactuar y formar complejos de coordinación a relaciones específicas en peso o molar de CMC/surfactante.

Estas plantillas de CMC/surfactante pueden usarse para el transporte de fármacos como el ibuprofeno (ácido iso-butil-propanoico-fenólica) y otros medicamentos antiinflamatorios no esteroideos, ya que las moléculas del fármaco son susceptibles de adsorberse sobre las cadenas de polisacáridos; y cuya entrega puede “activarse” por cambios en el pH del medio [16, 17]. Además, estos vehículos portadores de fármacos podrían impulsarse por un campo magnético aplicado externamente, si los templates de CMC/surfactante se cargan previamente con nanopartículas magnéticas, tales como las SMON.

El objetivo de este trabajo de investigación es el desarrollo de HNM basados en nanopartículas de óxidos metálicos tipo espinela (SMON) estabilizadas en templates de complejos de coordinación CMC/CTAB, utilizando una ruta novedosa de química suave y de un solo paso, que involucra la hidrólisis de sales inorgánicas en disoluciones acuosas de dichos complejos, como conocimiento básico para la obtención de nuevos materiales con características magnéticas modulables. Es importante mencionar que el procedimiento de síntesis utilizado en este trabajo de investigación proporciona un nuevo enfoque en la preparación de HNM magnéticos [18, 19]; dado que a diferencia de los reportes consultados al respecto, la síntesis aquí planteada se logra en un solo paso, siguiendo una ruta de química suave y utilizando precursores solubles en agua.

## **CAPITULO 1**

### **ANTECEDENTES**

#### **1.1. Los polímeros inteligentes**

Los avances en ciencia e ingeniería de polímeros han resultado en el desarrollo de especies útiles para la entrega controlada de fármacos en la medicina terapéutica y de diagnóstico [20]. Estos polímeros se clasifican como inteligentes ya que tienen la capacidad de responder a estímulos como el cambio en las características físicas, químicas y mecánicas del entorno en que se dispersan. Se ha reportado el uso de estímulos como cambios en la temperatura y el pH; y el uso de estímulos mecánicos, luminosos y de ultrasonido para activar la respuesta de este tipo de polímeros [20]. Este tipo de estímulos pueden lograrse artificialmente por medios “externos” o bien promoverse naturalmente por el medio ambiente “interno” de una cierta condición patofisiológica.

La característica más fascinante de este tipo de polímeros estímulo-sensitivos es que su respuesta a este tipo de estímulos puede ajustarse [20]. El ajuste en su sensibilidad se logra a través de la modificación de su estructura molecular y la organización de sus cadenas poliméricas. La capacidad de los polímeros inteligentes de responder a estímulos como los antes citados los hace candidatos idóneos para el desarrollo de diversos sistemas, con aplicación en áreas como la medicina terapéutica y de diagnóstico, biomedicina, biomecánica, electrónica, entre otros. El control de la cinética y termodinámica de la respuesta estímulo-responsiva es crucial en todas estas aplicaciones, por lo que la comprensión de la relación estructura-propiedad es esencial para el desarrollo y el diseño de nuevos materiales inteligentes funcionales.

Por ejemplo, los polímeros electro-sensitivos pueden usarse en la preparación de materiales que se hinchan, se reducen, o doblan en respuesta a un campo eléctrico externo. Esta propiedad se ha aprovechado en el desarrollo de sistemas de administración de fármacos, músculos artificiales y actuadores biomiméticos [21]. Además, estos polímeros pueden transformar la energía eléctrica en mecánica, lo cual les confiere una aplicación potencial en la biomecánica, detección, amortiguamiento de sonido, separación química, dosificación de fármacos, entre otros.

Por otro lado, los polímeros foto-sensitivos son aquellos cuyas propiedades físico-químicas pueden modificarse en virtud a un estímulo luminoso. Algunos de estos polímeros, como aquellos con grupos foto-activos como el azobenceno y trifenilmetano, sufren cambios reversibles en su forma y tamaño cuando son irradiados con luz ultravioleta [21]. Las aplicaciones de este tipo de polímeros incluyen el almacenamiento óptico reversible, transducción y actuación fotomecánica, ingeniería de tejidos, entrega de fármacos, entre otras[20, 21].

Finalmente, los polímeros pH-sensitivos y termo-sensitivos son capaces de exhibir cambios en su conformación y solubilidad en virtud a cambios en el pH y/o temperatura del medio en que se hallan dispersos. Se ha reportado que algunos polímeros termo-sensitivos poseen una temperatura crítica cercana al de la temperatura corporal; así como también, otros que muestran un cambio sustancial en solubilidad a valores de pH aproximadamente iguales a los del tracto digestivo, zonas tumorales y algunos compartimentos subcelulares [20, 21]. Estas características hacen que la aplicación de este tipo de polímeros se enfoque en la preparación de sistemas de dosificación y entrega localizada de fármacos, marcadores celulares, e incluso inductores de hipertermia para terapia contra el cáncer [20, 21].

En consideración del interés del presente trabajo de investigación, enfocaremos los siguientes apartados de esta revisión bibliográfica a los polímeros pH-sensitivos.

#### **1.1.1. Los polímeros pH-sensitivos**

Los polímeros pH-sensitivos son materiales que pueden cambiar su solubilidad en el medio en que se dispersan como resultado del incremento o decremento en el pH; estos polímeros se hinchan o colapsan como respuesta a dicho cambio. Este comportamiento está asociado a la presencia de grupos funcionales en la estructura molecular del polímero. En este sentido se puede decir que existen dos tipos de polímeros pH-sensitivos, los que en su estructura molecular contienen grupos ácidos (ej.  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{SO}_3$ ), que se “hinchan” en pH básico; y los que tienen grupos básicos (ej.  $-\text{NH}_3$ ), que lo hacen a pH ácido [21].

Los polímeros pH-sensitivos son particularmente útiles en el suministro de fármacos o péptidos a un sitio específico en el tracto gastrointestinal, o incluso en sitios específicos del torrente sanguíneo, y tejidos con una situación patológica como el cáncer [21]. La especificidad de la entrega de fármacos está íntimamente relacionada a la gama del pH fisiológico, la cual se extiende en un intervalo de entre 1.2 y 7.4. De acuerdo a lo reportado en la literatura, el estómago posee un pH de 1.2, mientras que el pH del intestino es de 7.4 [21]. Asimismo, el pH extracelular de los tumores ronda el 6.8 y 6.9, y el intracelular aproximadamente 7.2; mientras que el pH de tejidos normales es de 7.4 [21].

### **1.1.2. Los polisacáridos iónicos pH-sensitivos**

Los polisacáridos se obtienen de varias fuentes naturales, incluyendo algas, plantas, bacterias, hongos, insectos, crustáceos, animales e incluso los seres humanos. Las fuentes naturales pueden cultivarse a fin de extraer el polisacárido, o extraerse de restos de otros productos, tales como los desechados de actividades como la pesca y la agricultura. Los polisacáridos son intrínsecamente biocompatibles, en virtud de la similitud de su estructura molecular con muchos de los componentes del cuerpo humano. Esto, junto a su facilidad de procesamiento, justifica su uso como aglutinante, carga o espesante de formulaciones sólidas y líquidas para la industria farmacéutica. Además, son fácilmente degradables en el suelo y el agua por microorganismos comunes [22].

Los polisacáridos se presentan en forma no-polielectrolítica y polielectrolítica, con carga positiva o negativa. La conformación de las cadenas de los polisacáridos polielectrolíticos es dependiente del pH y de la fuerza iónica del medio, así como también de la temperatura. El cambio en la conformación de las moléculas de este tipo de polisacáridos puede explotarse para provocar transiciones de fase de cadenas aisladas y reticuladas por la acción de estímulos fisicoquímicos. El estímulo en cuestión puede actuar directamente sobre el polisacárido a manera, por ejemplo, de calor o un campo eléctrico que altere su distribución de carga; y/o también a través de intermediarios como cargas dispersas en las inmediaciones de las cadenas del polisacárido. Tales cargas pueden ser partículas sensibles a la radiación electromagnética (ej. nanopartículas de oro) o susceptibles a responder a campos magnéticos oscilatorios (ej. nanopartículas



superparamagnéticas de óxidos metálicos); y provocar un aumento localizado de la temperatura del medio o una redistribución de la carga del polielectrolito [22].

La variedad de estímulos a los que los polisacáridos pueden responder, así como su biocompatibilidad y biodegradabilidad hace atractiva su aplicación como componente en sistemas inteligentes para la administración controlada de fármacos. El hecho de que los polisacáridos respondan a estímulos como cambios en el pH o la temperatura ofrece la posibilidad de liberar fármacos de manera controlada en los tejidos o células afectadas, y/o adaptar perfiles de liberación con la evolución de la enfermedad o para ciertos eventos fisiológicos. La integración de moléculas de fármacos a nano/micro templetes de polisacáridos polielectrolíticos es entonces atractiva para el desarrollo de sistemas inteligentes, biocompatibles y biodegradables para administrar drogas en sitios específicos [22].

### **1.1.3. Características generales de los polisacáridos iónicos**

Algunos polisacáridos, tales como el alginato, contienen grupos funcionales ionizables en su estado nativo, aunque también pueden dotarse de estos a través de un procesamiento posterior. Los polisacáridos neutros y polielectrolitos pueden dotarse de grupos ionizables adicionales por medio de la sustitución de grupos hidroxilo, o por el injerto de monómeros iónicos polimerizables o polímeros preformados [22]. Uno de los pocos polisacáridos iónicos que existe de manera natural es el quitosán, el cual puede incluso derivarse de la quitina, el segundo polímero más abundante en la naturaleza después de la celulosa. El grado de desacetilación del quitosán es un parámetro crítico en su capacidad de responder a estímulos externos. Los grupos aminos, que resultan de la desacetilación de la quitina, le permiten a las moléculas del quitosán responder a variaciones en el pH, reactividad para el entrecruzamiento o modificaciones mediante injertos, y afinidad con drogas de carga aniónica [22].

Otros polisacáridos iónicos son derivados de polisacáridos neutros mediante la introducción de sustitutos aniónicos (ej. carboxilos o sulfatos) o catiónicos (ej. amonio cuaternario). Un ejemplo de polisacárido neutro que ha sido sujeto a este tipo de modificaciones es la celulosa, el polímero natural más abundante en la naturaleza. Su estructura lineal compuesta de D-anhidroglucopiranososa unida por enlaces  $\beta(1-4)$ -

glicosídico hacen que la celulosa sea insoluble en agua, debido a los numerosos puentes de hidrógeno intra- e inter-moleculares. El tratamiento alcalino de la celulosa hace posible la sustitución de algunos grupos hidroxilo por grupos éter, que no sólo mejoran la solubilidad, sino también permiten su sensibilidad a estímulos; por ejemplo, éteres de alquilo hacen derivados de celulosa (metil-celulosa, hidroxipropil-metil-celulosa) que son sensibles a cambios en la temperatura [22].

Así también, mediante la reacción de la celulosa con ácido monocloroacético es posible la sustitución de sus grupos hidroximetilos nativos por carboximetilos; el polímero resultante es el derivado carboximetil-celulosa (CMC). El grado de sustitución (DS) de estos grupos funcionales es generalmente reportado como un promedio de grupos carboximetilos por unidad de monómero. Debido a esta sustitución, la CMC tiene un carácter polianiónico a pH por encima de 4, que se pierde por debajo de este valor, ya que sus grupos carboximetilos se protonan [22].

La CMC se comercializa comúnmente como una sal de sodio soluble en agua. Más aún, en disolución acuosa con otros cationes metálicos, los cationes de sodio pueden reemplazarse. Esta característica ha sido útil para la síntesis de materiales híbridos nanoestructurados (HNM) basados en CMC y nanoestructuras de cobre (Cu), hierro (Fe) o plata (Ag), partiendo de los complejos de coordinación entre CMC y los cationes metálicos en cuestión [10-13]. Además, debido al carácter polielectrolítico de la CMC, es factible la preparación de templete, a partir de la agregación de sus macromoléculas. Esto puede lograrse a través de la adición de surfactantes catiónicos, tales como el bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB), en disoluciones acuosas del polisacárido [14-16]. La formación de estos templete, y su morfología, depende de la capacidad de la CMC y moléculas de surfactantes de interactuar y formar complejos de coordinación a relaciones específicas en peso o molar de CMC/surfactante.

Estas plantillas de CMC/surfactante pueden usarse para el transporte de fármacos como el ibuprofeno (ácido iso-butil-propanoico-fenólica) y otros medicamentos antiinflamatorios no esteroideos, ya que las moléculas del fármaco son susceptibles de adsorberse sobre las cadenas de polisacáridos [16, 17]; y cuya entrega puede “activarse” por cambios en el pH del medio. Además, estos vehículos portadores de fármacos podrían impulsarse por un campo magnético aplicado externamente, si las plantillas de CMC/surfactante se

cargan previamente con partículas magnéticas, tales como nanopartículas de óxidos espinela (SMON, por sus siglas en inglés) [18].

## **1.2. Nanopartículas magnéticas para aplicaciones médicas**

Las nanopartículas magnéticas han atraído la atención de la comunidad científica de áreas como la medicina y biología debido a su potencial aplicación en sistemas de separación biológica, entrega localizada de fármacos, inductores de hipertermia para terapia de tumores, agente de contraste para imágenes de resonancia magnética nuclear (MRI, por sus siglas en inglés), entre otras [20-23].

La hipertermia es un enfoque para la terapia contra el cáncer. Se basa en el principio de que una nanopartícula puede disipar calor cuando es sujeta a un campo magnético oscilante de cierta frecuencia [23]. Se ha reportado que gracias al calor disipado es posible alcanzar temperaturas de más de 42 °C, que pueden dañar o incluso destruir células cancerígenas, con lesiones mínimas en los tejidos sanos circundantes [23]. Al dañar proteínas y otras estructuras de estas células, la hipertermia inducida puede reducir el tamaño de los tumores [23].

Asimismo, a fin de evitar los inconvenientes de los sistemas de administración de fármacos convencionales (alta concentración de fármaco, tiempo de entrega, efectos adversos) se han desarrollado sistemas de liberación controlada de fármacos, lo que ha hecho posible el control espacio-temporal de múltiples drogas [20]. Al respecto, varias estrategias de focalización, como el uso de sistemas de nanopartículas magnéticas y polímeros inteligentes, prometen una liberación guiada e *in situ* del fármaco [20].

Además, se ha indicado que el uso de nanopartículas magnéticas como agentes de contraste para MRI mejora la detección de tejido graso, en virtud de que modifican sustancialmente el tiempo de relajación del protón en el líquido corporal, retrasándolo incluso más que los agentes de contraste convencionales [23].

Se ha reportado el uso de varios tipos de nanopartículas magnéticas para estas aplicaciones, entre las que sobresalen las nanopartículas de ferritas espinela (SMON) como la magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), la maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) y las ferritas de cobalto ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) y

manganeso ( $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ ) debido a que poseen características como baja o nula toxicidad, biocompatibilidad y buena capacidad para acumularse de manera selectiva en tejidos y órganos [23]. No obstante, su aplicación en algunas de los sistemas antes mencionados depende en gran medida de sus propiedades magnéticas. En consecuencia, las variables como tamaño, morfología y distribución deben controlarse, a fin de enfocarlas al desarrollo de sistemas médicos de diagnóstico o terapéuticos.

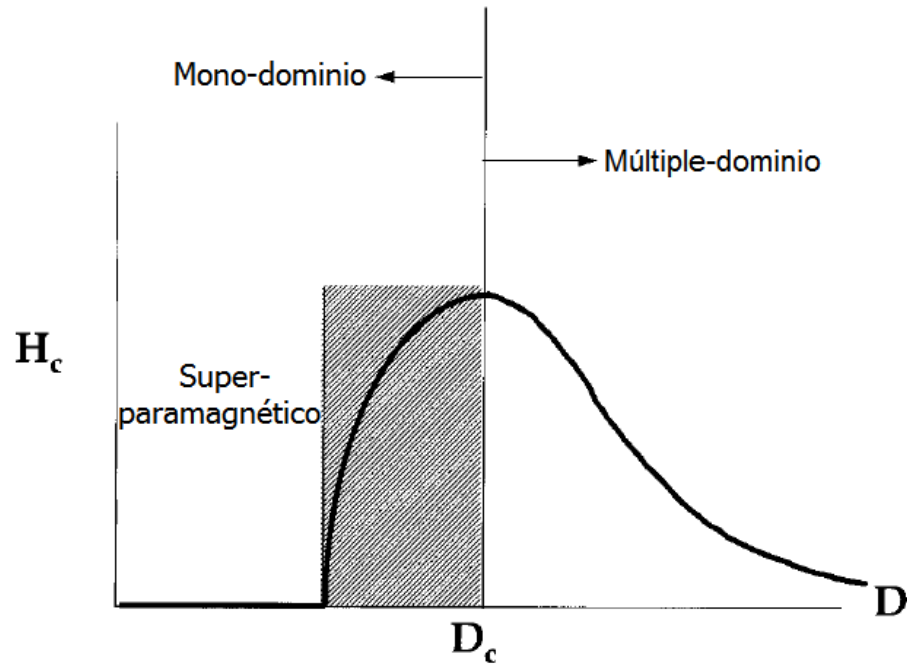
A continuación se presentarán de manera breve las características magnéticas de las nanopartículas, enfocándonos en las reportadas para las SMON.

### **1.2.1. Las nanopartículas mono-dominio y el superparamagnetismo.**

El estudio de las propiedades magnéticas de los materiales nanoestructurados es un área de interés para la comunidad científica. La principal motivación en la obtención de nanoestructuras magnéticas es que sus propiedades difieren sustancialmente de sus homólogos en bulto. La reducción de tamaño en los materiales magnéticos (ferromagnéticos o ferrimagnéticos) trae consigo al menos tres características que hace que sus propiedades sean distintas a las mostradas por estos cuando se hallan microestructurados, a saber: (1) la reducción en la cantidad de dominios magnéticos a solo uno (partículas mono-dominio); (2) incremento del impacto de los fenómenos superficiales sobre sus propiedades magnéticas; (3) incremento de la sensibilidad del orden magnético de los sistemas de nanopartículas a la temperatura.

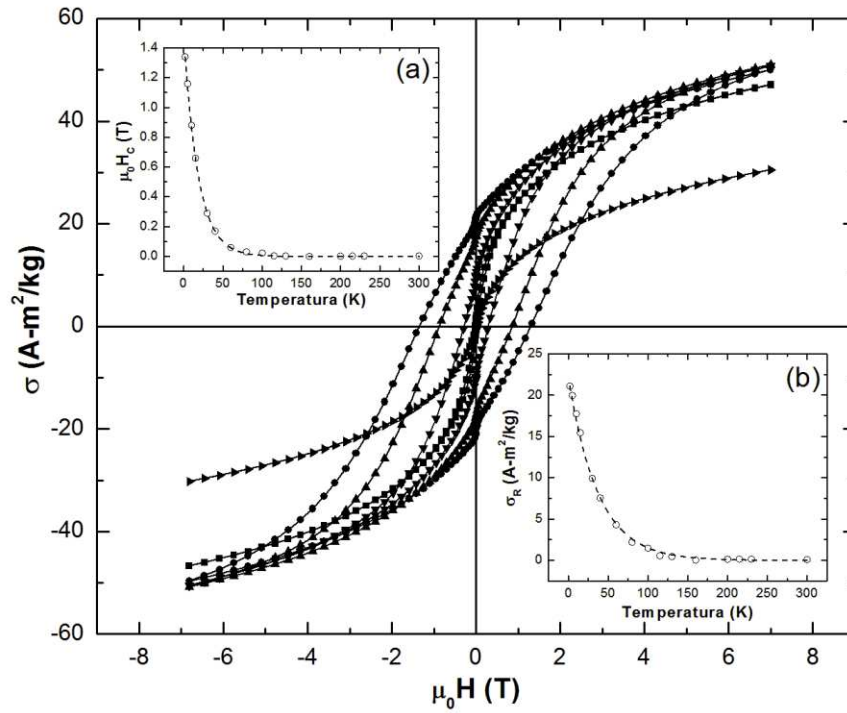
Los materiales ferromagnéticos (FM) y ferrimagnéticos (FRM) convencionales se encuentran constituidos de dominios magnéticos –zonas que acotan un grupo de momentos magnéticos cuya orientación tiene igual dirección y sentido– que son separados por paredes, que tienen un ancho característico y una energía asociada a su creación (energía magnetostática); y cuyo movimiento constituye su principal mecanismo de magnetización [24]. A medida que el tamaño de partícula disminuye hacia un diámetro crítico ( $D_c$ ), la formación de paredes de dominio deja de ser energéticamente favorable, lo cual restringe el orden magnético al interior de la partícula a un solo dominio (partícula mono-dominio) [24, 25]. Como es de esperarse, los cambios en la magnetización de este tipo de partículas no ocurren a través del movimiento de las paredes de dominio, sino a través de la coherente rotación del momento magnético de cada partícula, razón por la

que se incrementa la magnitud de la coercitividad ( $H_c$ ) en sistemas de partículas magnéticas mono-dominio [26].



**Figura 1.** Ilustración cualitativa del comportamiento de la coercitividad ( $H_c$ ) en sistemas de partículas ultrafinas en función del cambio en su tamaño, a una temperatura constante [25].

A medida que el tamaño de partícula disminuye por debajo de este tamaño  $D_c$ , la magnitud de  $H_c$  puede tener un valor de cero (véase figura 1), lo cual significa la pérdida de las características histeréticas de los órdenes FM y FRM. Esto puede ocurrir incluso a una temperatura por debajo de la temperatura de Curie ( $T_c$ ) de dicho orden. La explicación de este fenómeno es que, a medida que el tamaño de partícula disminuye, la barrera energética que mantiene estable la orientación del momento magnético de la partícula comienza a equipararse a la energía térmica, aún a bajas temperaturas ( $T < T_c$ ). Entonces, las vibraciones térmicas inducidas al sistema de nanopartículas provocará la fluctuación de su momento magnético, el cual debido a esto será capaz de “saltar” entre distintos estados metaestables de magnetización. Este comportamiento se denomina superparamagnetismo, en virtud de que las características magnéticas de este tipo de partículas son parecidas a las de un paramagneto [25, 26]. La temperatura por encima de la cual el superparamagnetismo tiene lugar se denomina temperatura de bloqueo ( $T_B$ ) [25, 26].



**Figura 2.** Lazos de histéresis magnética obtenidos a 1.8 K, 10 K, 30 K, 100 K y 300 K de un sistema de nanopartículas de ferrita de cobalto estabilizadas en quitosán [26]. Los insertos (a) y (b) muestran la evolución de la coercitividad ( $H_C$ ) y remanencia ( $M_R$ ) en la temperatura, respectivamente. La línea punteada, que se muestra en los insertos (a) y (b), solo es una guía visual.

Como lo muestra la figura 2, la histéresis magnética observada en un sistema de nanopartículas FRM es cada vez menos notoria a medida de que la temperatura a la que se mide se aproxima a su correspondiente  $T_B$ ; la que esta reportada como 114 K [26]. Los insertos (a) y (b) en esta figura muestran de una manera más clara la evolución de  $H_C$  en términos de  $\mu_0 H_C$ , donde  $\mu_0$  es la permeabilidad del vacío ( $4\pi \times 10^{-7}$  H/A), y de la remanencia ( $M_R$ ) en términos de momento magnético específico ( $\sigma$ ), en función de la temperatura, respectivamente.

Cuando el momento de la partícula fluctúa térmicamente entre las orientaciones de los ejes de fácil magnetización, se dice que experimenta una relajación superparamagnética con tiempo de relajación característico,  $\tau$ . Al disminuir la temperatura, la frecuencia de las fluctuaciones gradualmente decrece, y consecuentemente conduce al bloqueo del momento magnético en una dirección particular; ya que la energía térmica es insuficiente para vencer la barrera de anisotropía de la partícula.



En el estado superparamagnético (estado anterior a la temperatura de bloqueo), la susceptibilidad,  $\chi_{sp}$ , de las nanopartículas magnéticas sigue la ley de Curie-Weiss de la forma [27]:

$$\chi_{sp} = \frac{C_{sp}}{T - (\theta_{sp})} \quad (1)$$

donde  $C_{sp}$  es la constante de Curie superparamagnética y  $\theta_{sp}$  es la temperatura de Curie superparamagnética.  $C_{sp}$  depende del parámetro de muestra considerando que  $\theta_{sp}$  es influenciado por la concentración volumétrica, forma de la muestra, geometría del experimento, interacción interpartícula y campo magnético aplicado [28].

Es importante considerar que la Ec. (1) es satisfecha para partículas no-interactuantes con anisotropía uniaxial y a campos magnéticos de baja intensidad.

### 1.2.2. Efectos superficiales e interacciones entre nanopartículas magnéticas

Debido al reducido tamaño de las nanopartículas superparamagnéticas, un buen número de sus átomos o iones se encuentran en su superficie [29]. Por lo tanto, la idea de un mono-dominio magnético formado por la alineación paralela de todos los momentos magnéticos al interior de las nanopartículas no es del todo correcta; ya que existen espines superficiales desorientados [29]. Esta configuración se presenta especialmente en SMON, dado que el orden de sus espines es dependiente de la distribución y coordinación de los cationes metálicos en los sitios octaédricos (A) y tetraédricos (B) disponibles en su estructura cristalina. La ruptura de enlaces, defectos superficiales y coordinación incompleta de cationes en la superficie desestabilizan el orden magnético al interior de las SMON.

En consecuencia, la magnetización de las SMON no es uniforme, siendo menos magnetizados los espines superficiales que los del núcleo de las nanopartículas [29]. Se ha modelado este perfil de magnetización de diferentes formas, y una de ellas sugiere que la capa de espines superficiales no contribuye a la magnetización de las SMON [30]. Otros modelos sugieren una inclinación aleatoria en la orientación de los espines superficiales, como consecuencia de alteración de las interacciones antiferromagnéticas entre cationes en sitios A y B [26]. De acuerdo a este modelo, las SMON están

constituidas de un núcleo en donde los espines presentan un alineamiento co-lineal y una superficie donde los espines presentan un ángulo de inclinación con respecto del orden magnético al interior; y que depende de los espines vecinos más próximos [29]. Este modelo se ha validado para sistemas de SMON tales como maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) y ferritas espinela de níquel ( $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ), cobalto ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) y cobre ( $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ ), mediante técnicas de espectroscopía Mössbauer [26], dispersión inelástica y polarizada de neutrones [31, 32] y resonancia ferromagnética [33].

Asimismo, las interacciones entre nanopartículas en este tipo de sistemas son un ingrediente adicional para la desviación de sus propiedades magnéticas con respecto a las observadas en materiales en bulto [26]. Estas interacciones pueden inducir un estado de “congelamiento” o “bloqueo” cooperativo en la respuesta de los espines de las nanopartículas, evitando su relajación y restringiendo su orientación en una dirección preferencial. Esta orientación es dependiente del balance entre la energía de anisotropía de la nanopartícula y la energía de interacción con sus nanopartículas vecinas. Se ha sugerido que la interacción en este tipo de sistemas es principalmente de tipo dipolo-dipolo entre partículas no propiamente en contacto, y de interacción de intercambio a través de la interface de partículas en contacto [29, 34].

La compleja relación entre los efectos superficiales y la interacción entre partículas, así como las características intrínsecas de su orden magnético, determinan las propiedades de un sistema de nanopartículas magnéticas. Debido a ello, es de sumo interés el conocimiento y control de las fuentes de modificación de sus propiedades magnéticas, a fin de diseñar sistemas de nanopartículas capaces de exhibir propiedades idóneas para su aplicación en el desarrollo nuevas tecnologías, tales como inductores de hipertermia o vehículos para la entrega de fármacos.

### **1.3. La síntesis de materiales híbridos magnéticos**

Según se documenta en la literatura, la síntesis de SMON ( $\text{MFe}_2\text{O}_4$ , M = metal de transición divalente) es conducida comúnmente a través de rutas que involucran la transformación liquido-sólido tales como microemulsión, poliol, sol-gel, co-precipitación, síntesis hidrotermal, entre otras.

Al respecto, se ha reportado la obtención de nanopartículas de ferrita de cobalto ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) [35-40] y manganeso ( $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ ) [38, 40-42] en microemulsiones de micelas inversas, utilizando surfactantes como el sulfato de sodio (NaDS), bis sulfosuccinato de 2-etilhexilo (AOT), bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB), el dodecilbencen sulfato de sodio (NaDBS) y Triton-X. Asimismo, se ha reportado la síntesis de nanopartículas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  en microemulsiones de micelas normales en medios acuosos, a partir de disoluciones de cloruro de Fe(II) y acetato de Co(II), o nitratos de Fe(II) y Co(II), utilizando NaDS como surfactante [37, 43]. Además, se ha logrado la síntesis de SMON a través de la metodología del poliol, utilizando disoluciones de sales orgánicas como los acetyl-acetonatos (acac) de Fe(III) y Co(II) en dioles como el 1, 2-hexadecanodiol [44] y el dietilen-glicol [45], para la síntesis de nanopartículas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ .

Las rutas de sol-gel y co-precipitación son comúnmente empleadas para la preparación de materiales híbridos, basados en SMON y matrices inorgánicas u orgánicas; a fin de controlar su tamaño, distribución y morfología. Se ha reportado la síntesis de materiales híbridos entre nanopartículas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  y matrices de sílica por la metodología sol-gel, partiendo de disoluciones de sales orgánicas e inorgánicas en medios de 2-metoxietanol y dietanolamina, o tetraetilortosilicato (TEOS) y ácido clorhídrico [46-48]. Asimismo, se han preparado híbridos entre ferritas espinela mixtas de  $\text{Mn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  en matriz de sílice, partiendo de disoluciones acuosas de nitratos de Zn(II), Mn(II) y Fe(II) y TEOS [49].

La ruta de co-precipitación se ha empleado para la preparación de materiales híbridos basados en matrices orgánicas de polímeros como alcohol polivinílico (PVA), poliestireno y algunos de sus co-polímeros como el poli{estiren-b-(etilen-co-butilen)-b-estireno}, poli-propileno, CMPO, TBP y quitosán, por mencionar algunos, y nanopartículas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  [47-52],  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  [47, 50],  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  [47, 50], magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) [5, 18, 36, 37, 47, 48, 53-55] y maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) [18, 56]. La síntesis de estos materiales híbridos se logra a través de la precipitación de cationes metálicos en disolución acuosa o en medios orgánicos luego de la adición de álcalis, como el hidróxido de sodio (NaOH) o de amonio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ).

Así también, la ruta de co-precipitación se ha usado en la síntesis de nanopartículas útiles para sistema de la entrega localizada de fármacos y para contraste en MRI. Se ha reportado el desarrollo de materiales híbridos basados en nanopartículas de magnetita

recubiertas de complejos montmorillonita/N-(carboxiacil)/quitosán para la dosificación de paracetamol, por una ruta de cinco pasos, que involucra: (1) la síntesis de nanopartículas en medio acuoso por co-precipitación; (2) recubrimiento de las nanopartículas con quitosán; (3) funcionalización del quitosán con N-(carboxiacil); (4) formación de complejo montmorillonita/N-(carboxiacil)/quitosán; y (5) cargado de fármaco paracetamol [57].

Usando también la ruta de co-precipitación se han desarrollado materiales híbridos pH-sensitivos, con características multimodales de agente de contraste para MRI y de terapia para el tratamiento de tumores. Estos materiales están basados en nanopartículas de magnetita y polietilenglicol (PEG), que se sintetizaron siguiendo una ruta de tres pasos: (1) síntesis de nanopartículas; (2) funcionalización de nanopartículas con el fármaco anti-tumoral dorrubicina (DOX); y (3) recubrimiento de nanopartículas con PEG a través de ligandos acilhidrazona pH-sensitivos [58].

Además, se ha documentado la síntesis de materiales híbridos basados en SMON y matrices inorgánicas u orgánicas, a partir de la hidrólisis de sales inorgánicas en disoluciones que contienen urea [ $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ] [59-63]. Según se documenta en la literatura, la preparación de estos materiales híbridos se logra de manera *in situ*, a partir de la descomposición de la urea a temperaturas por encima de 90 °C, bajo condiciones de reflujo o hidrotermales, en disoluciones en las que ambos, sales inorgánicas y matriz, se hallan disueltos [59]. Esto optimiza de manera significativa el desarrollo de materiales útiles para aplicaciones médicas, toda vez que su síntesis se reduce a metodologías de un solo paso, en donde se emplean solo disoluciones acuosas. No obstante, es indispensable que, a fin de controlar el tamaño, dispersión y morfología de las nanoestructuras, la matriz sea afín con los cationes metálicos en disolución. En este contexto, se ha reportado el uso de matrices inorgánicas como la sílice [60, 61] y biopolímeros como el alginato de sodio [62] y el dextran [63].

Además de estos polímeros, se ha indicado que el polisacárido carboximetil-celulosa (CMC) es un excelente medio para la estabilización del tamaño y control de la dispersión y morfología de nanoestructuras [8, 10-12, 14]. Debido al interés de este trabajo de investigación, a continuación se abordarán antecedentes respecto de la síntesis de materiales híbridos utilizando como matriz a la CMC.

### 1.3.1. La síntesis de materiales híbridos basados en matriz de CMC

Como se mencionó en la sección 1.1.3, la CMC es un polisacárido semi-sintético derivado de la celulosa. Debido a su carácter polianiónico, es susceptible de formar complejos de coordinación con cationes metálicos, a partir del desplazamiento del catión sodio en disolución acuosa [10]. La reacción de desplazamiento y reemplazo del catión sodio (Na), por un catión metálico (M) de una sal inorgánica (MCl) en disolución acuosa, puede expresarse de la siguiente manera [10]:

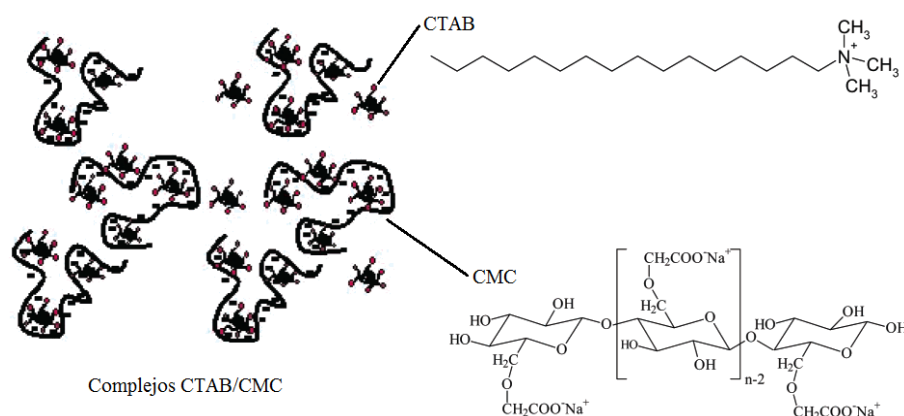


Además, se ha reportado que a partir de estos complejos de coordinación es posible la síntesis de materiales híbridos entre la CMC y nanopartículas de cobre (Cu), hierro (Fe) y plata (Ag), toda vez que los cationes metálicos, en cada caso, son reducidos de manera *in situ* a fin de controlar su tamaño, dispersión y morfología; a partir de variables como el DS de la CMC y la relación molar CMC:M [10-13].

Aunque la formación de complejos de coordinación entre la CMC y cationes de metales nobles como el oro (Au), paladio (Pd) y platino (Pt), no es factible [10], en la literatura es posible encontrar reportes en donde la CMC es usada como medio de estabilización y agente reductor de estos cationes [8, 10, 13]. Por ejemplo, se ha documentado la síntesis de materiales híbridos basados en nanopartículas de oro (Au) y CMC a partir de la reducción de cationes Au(III) a 110 °C, bajo condiciones de reflujo, en disoluciones acuosas de CMC y ácido cloro-áurico (HAuCl<sub>2</sub>) [8]. En este caso, la estabilización de las nanopartículas de Au se logra utilizando el hidrocloreuro de cisteamina como “ancla” entre la superficie de dichas nanoestructuras y los aniones carboxílicos (-COO<sup>-</sup>) de la CMC.

Más aún, debido a su carácter polielectrolítico, es factible la preparación de dispersiones coloidales de micro/nano templates de CMC, mediante la adición de moléculas de surfactantes catiónicos a disoluciones acuosas del polisacárido [14, 15]. La preparación de dichas dispersiones coloidales puede explicarse de la siguiente manera [14, 15]. Consideremos una disolución acuosa de CMC, con pH mayor a 4, a la cual le es agregado poco a poco una disolución de un surfactante catiónico. De acuerdo a la literatura consultada, se pueden enumerar tres concentraciones críticas C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub> y C<sub>3</sub> del

surfactante en el sistema [14]. La concentración  $C_1$  es referida como la concentración a la que comienza la interacción entre las cadenas del surfactante y del polielectrolito; mientras que  $C_2$  es considerada la concentración a la que el polímero se encuentra saturado de surfactante. Si en este punto se incrementa la concentración hacia  $C_3$ , las moléculas de surfactante ya no se ligarán al polímero, pero si disminuirán la tensión superficial del sistema, favoreciendo la formación de micelas. Estas micelas pueden adsorberse en las cadenas del polielectrolito, formando así templates de cadenas poliméricas sobre las micelas adsorbidas. La formación de dichos templates depende de la capacidad de las cadenas de ambos, polielectrolito y surfactante, de interactuar y formar complejos. La figura 3 muestra una representación esquemática de este fenómeno, reportada para un sistema compuesto por CMC y el surfactante catiónico CTAB [14].



**Figura 3.** Esquemático en el que se muestra la formación de complejos CTAB/CMC [14].

#### 1.4. Motivación

Con base en los antecedentes planteados, se puede elucidar que el desarrollo y estudio de los materiales híbridos nanoestructurados basados en polímeros inteligentes y óxidos metálicos es de gran importancia científica y tecnológica, debido a que sus propiedades están estrechamente ligadas al control del tamaño de partícula, composición y morfología. No obstante, el establecer metodologías de síntesis idóneas que favorezcan el control de las propiedades físicas (ej. propiedades magnéticas), a partir de la interacción entre las nanoestructuras y la matriz utilizada como medio estabilizador, representa un gran desafío para la comunidad científica.



En relación a lo anterior, se ha reportado que el polielectrolito CMC es capaz de formar complejos de coordinación con cationes de metales de transición, a partir de los cuales es posible la síntesis in situ de nanopartículas metálicas. No obstante, dicha capacidad no ha sido ampliamente estudiada ni aprovechada para la síntesis de nanopartículas de óxidos magnéticos, tales como ferritas espinela. Además, su carácter polianiónico favorece la formación de complejos con moléculas de surfactantes catiónicos como el CTAB, resultando factible la preparación de dispersiones coloidales de micro/nano partículas de carboximetil celulosa en disolución acuosa.

Tomando como antecedente lo planteado en el párrafo anterior, la síntesis de materiales magnéticos híbridos de nanopartículas de óxidos metálicos (ej. la magnetita, ferrita de cobalto y ferrita de manganeso) estabilizadas en micro/nano templates de carboximetil celulosa-CTAB, resulta una propuesta factible para el desarrollo de nuevos y novedosos materiales con potenciales aplicaciones en áreas como la medicina farmacéutica y de diagnóstico.

### **1.5. Hipótesis y objetivo**

Se plantea como hipótesis que: “a partir de disoluciones de sales inorgánicas de Fe(III) y M(II) (siendo M un metal de transición divalente, ya sea Fe, Co o Mn), disueltas en disoluciones acuosas de carboximetil-celulosa (CMC) y bromuro de cetiltrimetil-amonio (CTAB), es posible la síntesis de materiales híbridos nanoestructurados basados en nanopartículas de óxidos metálicos tipo espinela (SMON) estabilizadas en templates de complejos de coordinación CMC/CTAB, cuyas características magnéticas son modulables”.

Asimismo, se plantea como objetivo de este trabajo de tesis la síntesis y caracterización de materiales híbridos nanoestructurados basados en SMON estabilizadas en templates de complejos de coordinación CMC/CTAB, a partir de la hidrólisis de sales inorgánicas disueltas en dispersiones coloidales de dicho biopolímero, como conocimiento básico para la obtención de nuevos materiales avanzados con características magnéticas que son modulables.

## CAPITULO 2

### METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Como se mencionó en la sección 1.5 del capítulo anterior, el objetivo de este trabajo de tesis es el desarrollo de HNM basados en nanopartículas de óxidos metálicos tipo espinela (SMON) estabilizadas en templates de complejos de coordinación CMC/CTAB. Para ello se propone una ruta novedosa de química suave y de un solo paso, en donde todos los precursores son solubles en agua. Esta ruta de síntesis consiste en la hidrólisis de sales inorgánicas de Fe(III) y M(II), siendo M un metal de transición divalente (Fe, Co o Mn) vía la descomposición térmica de la urea, en disoluciones acuosas de CMC y CTAB. A continuación se aborda a detalle la manera en que se condujo la síntesis de los HNM en este trabajo de investigación.

#### 2.1. Materiales utilizados

La síntesis de los HNM se llevó a cabo utilizando reactivos como cloruro de hierro III hexahidratado ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), cloruro de hierro II tetrahidratado ( $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), cloruro de manganeso II tetrahidratado ( $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), cloruro de cobalto II hexahidratado ( $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), carboximetil celulosa de sodio (CMC) ( $M_w = 250 \text{ kDa}$ ,  $DS = 1.2$ ), urea [ $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ] y bromuro de cetil trimetil amonio (CTAB), que fueron adquiridos de Sigma Aldrich y se usaron sin tratamiento previo, a excepción del cloruro de cobalto II hexahidratado ( $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ).

El cloruro de cobalto II hexahidratado ( $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) fue sometido a un proceso de secado [64], esto con el fin de obtener cobalto II tetrahidratado  $\text{CoCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , lo cual se corroboró con el cambio de coloración de purpura a lila y la pérdida en peso correspondiente a dos moles de  $\text{H}_2\text{O}$ . El proceso fue muy simple, se colocó en un vaso de precipitados de 20 ml  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  a baño María, se cubrió con parafilm haciendo pequeños agujeros para dejar que se evaporaran las moléculas de agua. La temperatura se midió con un termómetro dentro del recipiente que contenía el agua del baño María utilizando una plancha de calentamiento. Se mantuvo la temperatura estable a  $40^\circ\text{C}$  durante 4 horas, midiendo la correspondiente pérdida en peso cada hora hasta obtener el contenido en peso correspondiente a  $\text{CoCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

## 2.2. Procedimiento de síntesis

### 2.2.1. Planteamiento

La Tabla I muestra la matriz de experimentos realizados en este trabajo de investigación. Esta tabla se construyó a partir de resultados exploratorios en los que se evaluaron las relaciones CMC:CTAB:SMON de interés, rapidez de agitación, y tiempo de hidratación del biopolímero CMC considerando el objetivo de esta investigación. Se desarrollaron 4 muestras para cada material CMC/CTAB/SMON en las cuales se varió el contenido en peso de SMON y el tiempo de hidratación de la CMC. La información de cada muestra, así como el nombre asignado se encuentran expresados en esta tabla.

**Tabla I.** Composiciones de material híbrido CMC//CTAB/SMON sintetizados

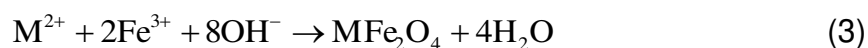
Material	Muestra	Contenido CMC (mg)	Contenido CTAB (mg)	Contenido SMON (mg)	Tiempo de Hidratación de CMC (días)
CMC/CTAB/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	0.25F-21D	1.0	58.3	0.25	21
	0.25F-28D	1.0	58.3	0.25	28
	0.75F-21D	1.0	58.3	0.75	21
	0.75F-28D	1.0	58.3	0.75	28
CMC/CTAB/CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0.25CoF-21D	1.0	58.3	0.25	21
	0.25CoF-28D	1.0	58.3	0.25	28
	0.75CoF-21D	1.0	58.3	0.75	21
	0.75CoF-28D	1.0	58.3	0.75	28
CMC/CTAB/MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0.25MnF-21D	1.0	58.3	0.25	21
	0.25MnF-28D	1.0	58.3	0.25	28
	0.75MnF-21D	1.0	58.3	0.75	21
	0.75Mn-28D	1.0	58.3	0.75	28

### 2.2.2. Metodología de síntesis.

Para la síntesis de los HNM se prepararon disoluciones acuosas de los reactivos mencionados en el apartado 2.1, utilizando agua desionizada ( $\rho = 18 \text{ M}\Omega\text{-cm}$ , Barnstead, EASYpure II system), previamente desgasificada con nitrógeno (grado 4.8).

La preparación de la disolución de CMC usada en los experimentos se logró a partir de diluciones de una disolución madre con una concentración de 10 mg/mL que permaneció en reposo durante 21 o 28 días antes de la síntesis de los HNM. De ésta se tomó, para cada experimento, 1 mL y se aforó a 10 mL, con la finalidad de obtener una disolución de CMC al 0.1 mg/mL. En cada uno de los experimentos realizados se usó todo el volumen de esta última disolución.

Para la síntesis de cada muestra se varió el contenido en peso de SMON, por lo que para su preparación las cantidades de precursores usadas para cada muestra fueron distintas. Se prepararon disoluciones de las sales inorgánicas  $\text{MCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  [ $\text{M} = \text{Fe(II)}, \text{Co(II)}$  o  $\text{Mn(II)}$ ] y  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . El contenido en peso de sales en estas disoluciones se calculó a partir de la cantidad requerida para la síntesis del peso de SMON en cada experimento. Se consideró para ello la siguiente reacción de síntesis:



De esta reacción se puede inferir que la relación molar de  $\text{M(II)}:\text{Fe(III)}$  es de 1:2, por lo que para la síntesis de cada muestra se tomaron en cuenta los pesos moleculares de cada sal utilizada (véase Tabla II); así por ejemplo, para la síntesis de 1 mg de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ( $A = 231.55 \text{ g/mol}$ ) se requieren:

$$4.31 \times 10^{-3} \text{ mmol} \left( 198.75 \frac{\text{mg}}{\text{mmol}} \text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \right) = 0.86 \text{ mgFeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \quad (4)$$

$$2 \left( 4.31 \times 10^{-3} \text{ mmol} \right) \left( 270.19 \frac{\text{mg}}{\text{mmol}} \text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \right) = 2.33 \text{ mgFeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \quad (5)$$

**Tabla II.** Pesos moleculares de las sales precursoras utilizadas para la síntesis de las ferritas espinela.

Compuesto	Peso Molecular (g/mol)	Especie
FeCl <sub>2</sub> -4H <sub>2</sub> O	198.75	A
MnCl <sub>2</sub> -4H <sub>2</sub> O	197.91	B
CoCl <sub>2</sub> -4H <sub>2</sub> O	201.83	C
FeCl <sub>3</sub> -6H <sub>2</sub> O	270.20	D
CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	60.00	E
CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	234.62	F
MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	230.61	G
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	231.55	H

En la tabla III se reporta la cantidad en peso de sales inorgánicas utilizadas en la síntesis de cada muestra. La cantidad de sales inorgánicas utilizadas en cada experimento fueron obtenidas a partir de una disolución madre, cuya concentración de sólidos totales fue, por ejemplo, para la síntesis de nanopartículas de magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) de 1.29 mM; que es la concentración necesaria para obtener 2.5 mg de esta ferrita. De esta disolución se tomaron alícuotas de diversos volúmenes que se aforaron a 10 mL. La tabla III reporta el contenido en peso de las concentraciones utilizadas para cada experimento. Es importante señalar que para cada experimento se usó el volumen total de cada disolución reportada en esta tabla.

**Tabla III.** Contenido en peso de los precursores utilizados para la síntesis de HNM.

Material	Muestra	CMC (mg)	CTAB (mg)	Especie	MCl <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O (mg)	FeCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O (mg)	Urea (mg)
CMC/CTAB/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	0.25F-21D	1.00	58.3	A	0.215	0.583	9.70
	0.25F-28D						
	0.75F-21D	1.00	58.3		0.645	1.747	29.1
	0.75F-28D						
CMC/CTAB/CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0.25CoF-21D	1.00	58.3	B	0.215	0.575	9.59
	0.25CoF-28D						

	0.75CoF- 21D	1.00	58.3		0.645	1.727	28.69
	0.75CoF- 28D						
CMC/CTAB/MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0.25MnF- 21D	1.00	58.3	C	0.215	0.585	9.76
	0.25MnF- 28D						
	0.75MnF- 21D	1.00	58.3		0.643	1.757	29.27
	0.75MnF- 28D						

---

Tomando en consideración el mecanismo propuesto por diversos autores para la síntesis de nanopartículas de óxidos metálicos [59-63], vía la descomposición térmica de la urea; así como resultados de experimentos exploratorios realizadas en el transcurso de esta investigación; para que la hidrólisis de las sales de hierro tenga lugar en el medio propuesto, y resulte en la formación de SMON [18]. La relación molar  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2:\text{Fe}(\text{II})$  debe ser 150:1. Por lo tanto, la cantidad de urea ( $A = 60.0 \text{ g/mol}$ ) necesaria para la síntesis, por ejemplo, de 1 mg de magnetita es:

$$150 \left( 4.31 \times 10^{-3} \text{ mmol} \right) \left( 60 \frac{\text{mg}}{\text{mmol}} \text{CO}(\text{NO}_2)_2 \right) = 38.79 \text{ mgCO}(\text{NO}_2)_2 \quad (6)$$

Las disoluciones acuosas utilizadas en cada experimento se prepararon a un volumen aforado de 10 mL y a concentraciones dependientes de la cantidad de SMON a sintetizar. La tabla III muestra la cantidad en peso de la disolución empleada en la síntesis de cada muestra de HNM.

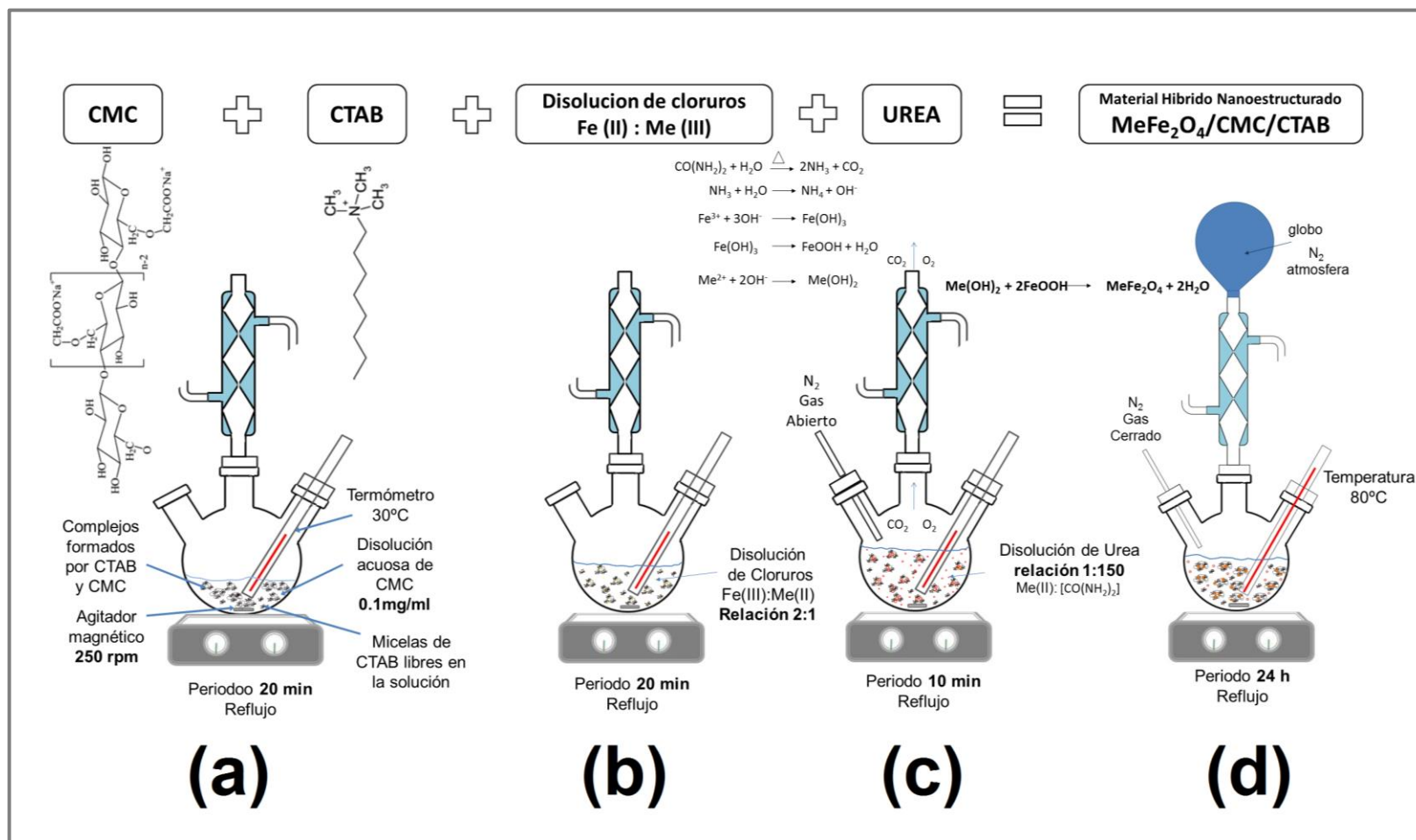
Finalmente, para la preparación de las disoluciones de CTAB se usó agua desionizada a 30 °C, aforando a un volumen de 10 mL. Las tablas I y III muestran la cantidad en peso de la disolución empleada en la síntesis de cada muestra de HNM.

### 2.2.3. Protocolo experimental

La síntesis de los HNM se logró a partir del siguiente protocolo:

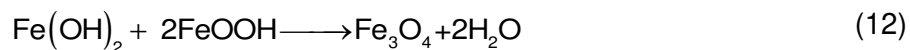
1. Preparar disolución acuosa de las sales  $\text{MCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}:\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  y CMC de la manera descrita en la sección anterior, en función de la composición del HNM a sintetizar.
2. Verter 10 mL de disolución de CMC a un reactor como el mostrado en la figura 4(a) e incrementar la temperatura de la disolución a 30 °C.
3. Preparar una disolución acuosa de CTAB de la manera descrita en la sección anterior.
4. Verter en el reactor un volumen de 10 mL de disolución de CTAB y agitar la mezcla a 500 RPM durante 10 minutos a 30 °C.
5. Verter en el reactor un volumen de 10 mL de la disolución de sales de hierro (preparada en el paso 1) y agitar a una velocidad de 500 RPM por 20 minutos, manteniendo la temperatura de la mezcla en el reactor a 30 °C.
6. Verter en el reactor 10 mL de la disolución de urea (preparada en el paso 1) y purgar el reactor con nitrógeno (grado 4.8) durante 10 minutos [véase figura 4(c)]. Transcurrido este periodo, cerrar el reactor como se muestra en la figura 4(d).
7. Incrementar la temperatura de la mezcla en el reactor a 80 °C, y mantener la reacción bajo condiciones de reflujo y agitación (500 RPM) durante 24 horas. Como se ha reportado en la literatura, bajo estas condiciones, la hidrólisis de sales inorgánicas y subsecuente formación de SMON ocurre en seis pasos, a saber [59]:





**Figura 4.** Esquema en que se ilustra el protocolo experimental empleado en la síntesis de los HNM.





8. Luego de 24 horas, detener la agitación, dejar que la dispersión resultante se enfríe de manera natural, y, una vez fría, recolectarla para su posterior lavado.

Las dispersiones obtenidas (amarillentas a rojizas, dependiendo de la concentración de SMON sintetizadas) fueron posteriormente congeladas con hielo seco ( $\text{CO}_2$  en estado sólido) y finalmente secadas sublimando el agua bajo condiciones de vacío ( $1 \times 10^{-3}$  Torr) en un sistema liofilizador de mesa Labconco con capacidad de 4.5 L para su posterior caracterización.

### **2.3. Caracterización de los HNM**

Las muestra de HNM se caracterizaron por microscopía electrónica de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés), a través de técnicas de imagen en campo claro, contraste en Z y difracción de electrones, con la finalidad de identificar las características cristalinas y distribución de tamaño de las SMON sintetizadas; así como también la morfología y tamaño de los templetes CMC/CTAB.

Así también, los HNM se caracterizaron por la técnica de espectroscopia de infrarrojo, con la finalidad de observar las interacciones entre las SMON, CMC y CTAB, para así elucidar, en su caso, la manera en que el template CMC/CTAB estabiliza y controla la dispersión, tamaño y morfología de las nanopartículas obtenidas; además de cómo estas interacciones modifican la morfología de los templetes CMC/CTAB.

Finalmente, se estudiaron las propiedades magnéticas de las muestras sintetizadas, mediante mediciones magnéticas estáticas de la magnetización en función del campo aplicado, la magnetización en función de la temperatura, y mediciones de termo-remanencia.

#### **2.3.1. Microscopia electrónica de transmisión**

La caracterización por TEM se realizó en un Titán G2 80-300 de FEI, dotado con un filamento de emisión de campo (FEG, por sus siglas en inglés) a un voltaje de aceleración

de 300 kV; empleando la técnicas de imagen en campo claro (BF, por sus siglas en inglés), contraste en Z (STEM-HAADF, por sus siglas en inglés) y difracción de electrones (SAED, por sus siglas en inglés). Las muestras se prepararon tomando alícuotas (3 gotas) de los materiales sintetizados para depositarlas sobre una rejilla de cobre, malla 200, con soporte de carbón amorfo, con patrón tipo lacey; adquirida en la compañía Electron Microscopy Science (EMS).

### **2.3.2. Espectroscopia de infrarrojo**

La caracterización de los HNM por espectroscopia de infrarrojo (FTIR, por sus siglas en inglés) se realizó en un espectrómetro Nicolet 6700 de Thermo Scientific, utilizando la modalidad de transmitancia en un intervalo de número de onda de entre 4000 y 400  $\text{cm}^{-1}$ . La preparación de las muestras para este estudio se llevó a cabo de la siguiente manera. Se depositaron 6 gotas de las muestras de HNM en 60 mg de bromuro de potasio (KBr, grado FTIR pureza 99 %), se mezclaron en un mortero de ágata y se secó la mezcla a 60 °C durante 24 horas. Este procedimiento también se siguió para la preparación de muestras para FTIR de las disoluciones acuosas de CMC y CTAB, por separado, y de la mezcla de ambas (CMCTA).

### **2.3.3. Medidas magnéticas estáticas**

La medición de las propiedades magnéticas estáticas de los HNM se realizó en un magnetómetro tipo MPMS3, de la compañía Quantum Design, mediante curvas de la magnetización en función del campo aplicado  $[M(H)]$ , a campos máximos de 70 kOe, en un intervalo de temperaturas de entre 1.8 y 300 K. Estas curvas fueron medidas luego de un procedimiento de enfriamiento a cero campo aplicado (ZFC, por sus siglas en inglés). Se obtuvieron también curvas de la magnetización en función de la temperatura  $[M(T)]$ , en un intervalo de entre 1.8 y 300 K, bajo condiciones ZFC y de enfriamiento con campo aplicado (FC, por sus siglas en inglés) usando campos magnéticos constantes de 100 Oe y 20 kOe.

Se obtuvieron además curvas de termo-remanencia (TRM, por sus siglas en inglés), con la finalidad de elucidar posibles interacciones entre SMON en los HNM, y su naturaleza.

La curva TRM de las muestras se obtuvo de la siguiente manera. La muestra se enfrió desde temperatura ambiente hasta 1.8 K bajo condiciones ZFC. Partiendo de su estado desmagnetizado, la muestra se sometió a un campo magnético igual al que se obtiene su saturación ( $H_{\text{sat}}$ ), considerado para nuestro estudio como el campo magnético al cual da inicio el fenómeno de histéresis magnética a 1.8 K; y se mantiene a dicho campo durante 100 segundos. El campo aplicado es entonces suprimido, para luego de 100 segundos registrar la magnitud de la magnetización remanente ( $M_R$ ) a esa temperatura (1.8 K). Este proceso se repitió a diferentes temperaturas para obtener una curva de  $M_R$  en función de la temperatura en un intervalo de entre 1.8 y 350 K.

## **CAPITULO 3**

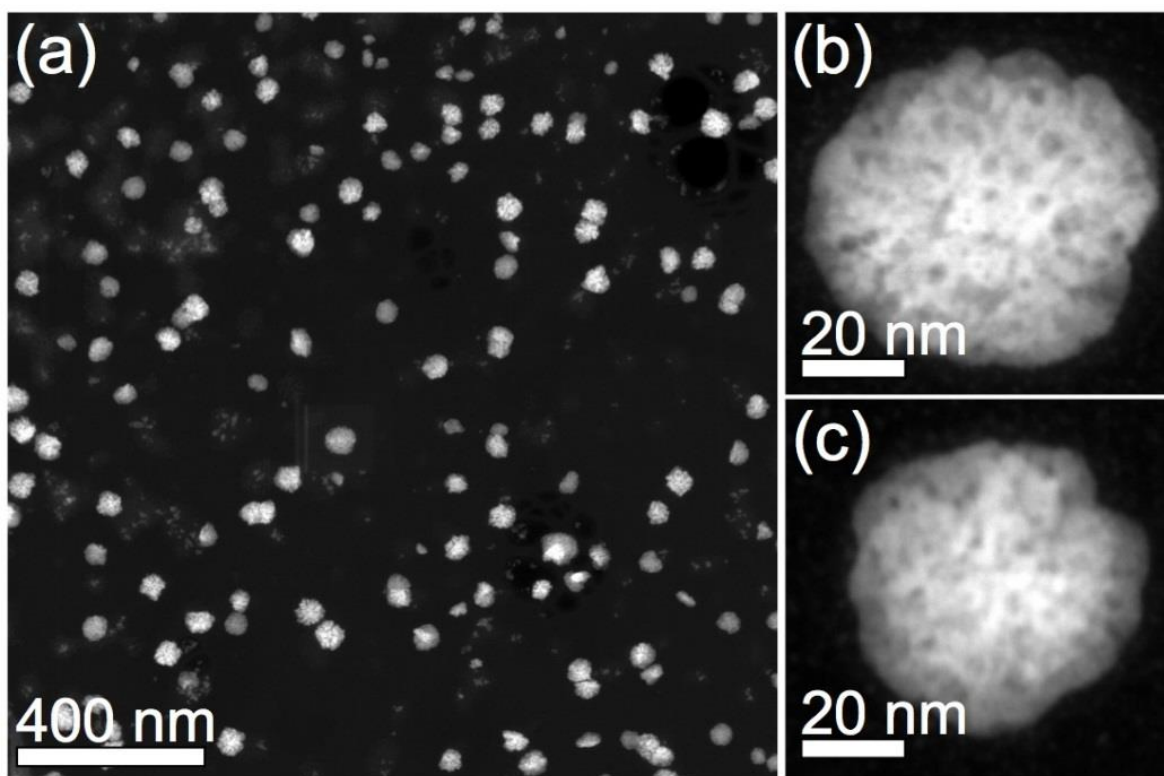
### **RESULTADOS Y DISCUSION**

#### **3.1. Caracterización cristalina y morfológica**

##### **3.1.1. Morfología y cristalinidad de las muestras CMC/CTAB/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$**

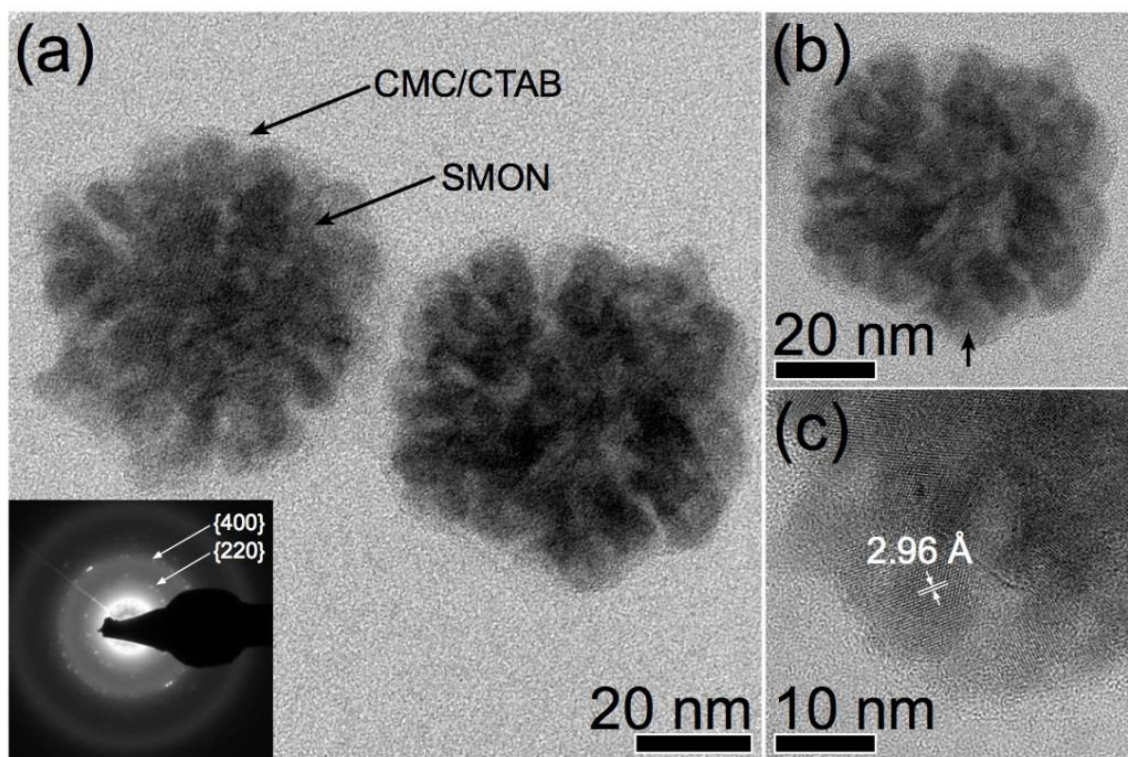
La figura 5 muestra imágenes de TEM obtenidas por la técnica STEM-HAADF para la muestra 0.25F-21D. En la figura 5(a) se observa a bajas magnificaciones la presencia de diversos templetes CMC/CTAB, cuya morfología puede describirse como cuasi-esférica. Las figuras 5(b) y (c) reportan imágenes obtenidas a altas magnificaciones para esta muestra, en donde se observa claramente la morfología de los templetes, así como la presencia de SMON (zonas brillantes) embebidas en estos (zonas menos brillantes). Los templetes CMC/CTAB tiene un tamaño de aproximadamente 60 nm.

La figura 6 muestra imágenes de TEM obtenidas por las técnicas BF y SAED para la muestra 0.25F-21D. La figura 6(a) muestra, a bajas magnificaciones, como el templete de CMC/CTAB “envuelve” de forma eficiente las SMON sintetizadas. El inserto en esta imagen corresponde al patrón SAED de la zona mostrada en (a). En este patrón es posible identificar anillos de difracción relacionados a las familias de planos {220} y {400} de la estructura cristalina de la magnetita [véase JCPDS: 19-0629]. Este patrón corrobora el tipo de estructura cristalina de las nanopartículas embebidas en los templetes. En la figura 6(b) se observa un arreglo denso de SMON embebidas en el templete de CMC/CTAB, así como también la capa orgánica señalada en (a). La figura 6(c) muestra una imagen de alta magnificación de la zona indicada en (b). En esta figura es posible identificar el arreglo atómico de las nanopartículas embebidas en el templete, y que se caracteriza por tener una separación entre planos atómicos de 2.96 Å. Esta separación interplanar concuerda con la reportada para los planos cristalinos de la familia {220} de la estructura cristalina de la magnetita [véase JCPDS: 19-0629].

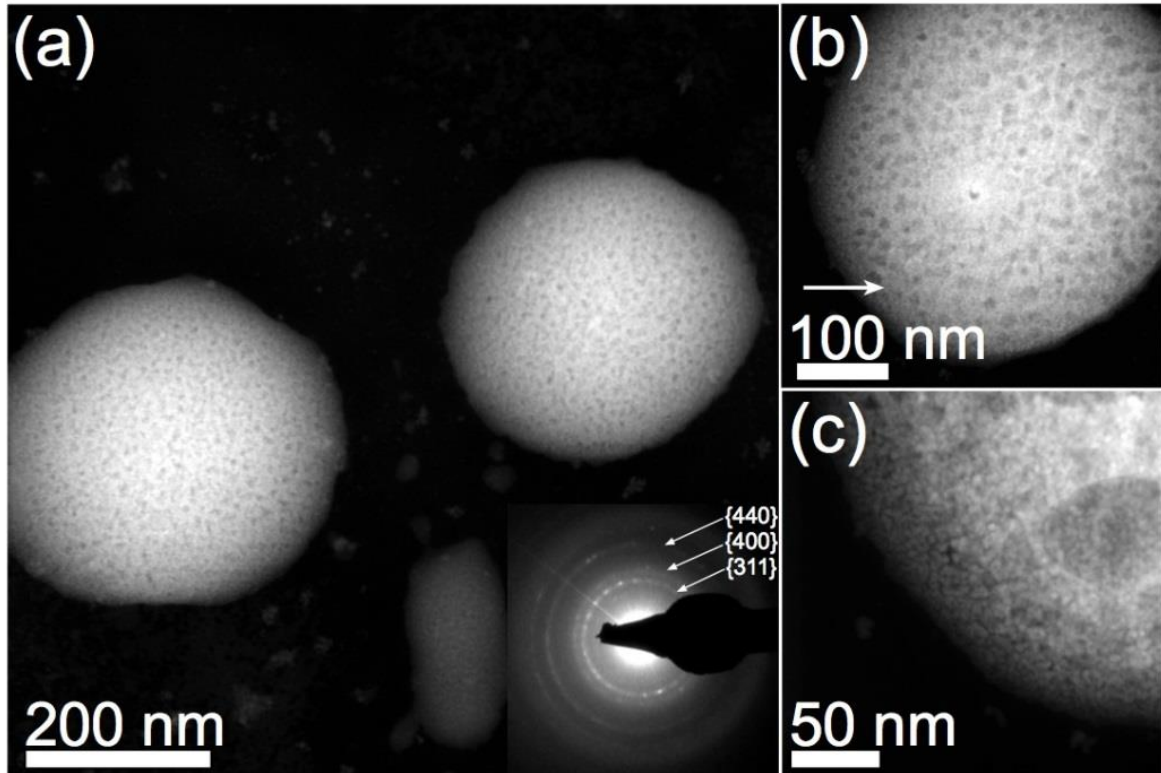


**Figura 5.** Imágenes de TEM obtenidas por la técnica STEM-HAADF para la muestra 0.25F-21D, en donde se observa: (a) la presencia de varios templates CMC/CTAB a una magnificación de 80 kX; (b) y (c) la morfología de los templates CMC/CTAB y la distribución de las SMON embebidas en estos, a una magnificación de 910 kX.

La figura 7 muestra imágenes de TEM obtenidas por la técnica STEM-HAADF para la muestra 0.25F-28D. Las figura 7(a) y (b) muestra tres templates CMC/CTAB con morfología esférica y un tamaño de aproximadamente 350 nm. En estas imágenes también es notable la presencia de SMON embebidas en estos templates. Más aún, el patrón SAED obtenido de esta zona [véase inserto en (a)], muestra las reflexiones esperadas para las familias de planos {311}, {400} y {440} de la estructura cristalina de la magnetita [véase JCPDS: 19-0629]. La figura 7(c) muestra, la zona indicada por la flecha en (b). En esta imagen se observa la densidad del arreglo de SMON en los templates orgánicos. El tamaño de estos templates es casi 6 veces mayor al observado en la muestra 025F-21D, así como también es mayor la densidad del arreglo de SMON en ellos.



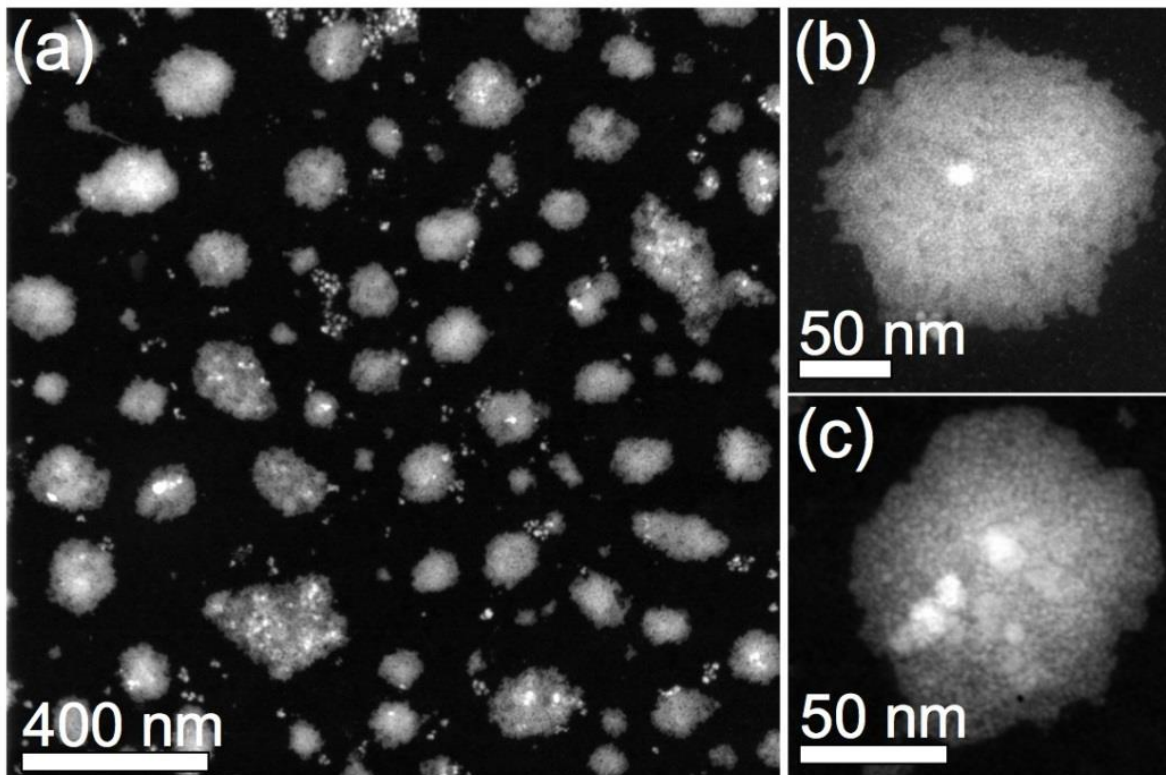
**Figura 6.** Imágenes de TEM obtenidas por las técnicas BF y SAED para la muestra 0.25F-21D, en donde se observa: (a) dos templates CMC/CTAB en los que las SMON se encuentran embebidas, y cuyo patrón SAED concuerda con las características cristalinas de la magnetita (véase inserto); (b) el template CMC/CTAB mostrada a la izquierda en la imagen (a), a una magnificación de 245 kX; y (c) zona señalada en (b) en donde se observa un arreglo atómico regular a una magnificación de 450 kX.



**Figura 7.** Imágenes de TEM obtenidas por la técnica STEM-HAADF para la muestra 0.25F-28D, en donde se observa: (a) dos templates CMC/CTAB, además del patrón SAED de esta zona; (b) un template CMC/CTAB en donde se visible la presencia de SMON embebidas; y (c) zona indicada con la flecha en (b), a una magnificación de 640 kX.

La figura 8 muestra el cambio en la morfología de las nanoestructuras híbridas como función del incremento del contenido en peso de SMON. En esta figura se reportan las imágenes de TEM obtenidas por la técnica STEM-HAADF para la muestra 0.75F-21D. En la figura 8(a) es evidente la presencia de templates CMC/CTAB, cuya morfología es muy variada (ovoide y cuasi-esférica, principalmente), y que tienen un tamaño de entre 70 y 300 nm. Las figuras 8(b) y (c) muestran templates de morfología cuasi-esférica y un tamaño de entre 150 y 180 nm. En estas imágenes es evidente un arreglo denso de SMON embebidas en el template orgánico. Este arreglo es, en apariencia, más denso que el observado en la muestra 0.25F-21D e incluso más compacto que el reportado en la figura 7 para la muestra 0.25F-28D. Lo anterior pudiera deberse al contenido en peso de SMON en la muestra 0.75F-21D.

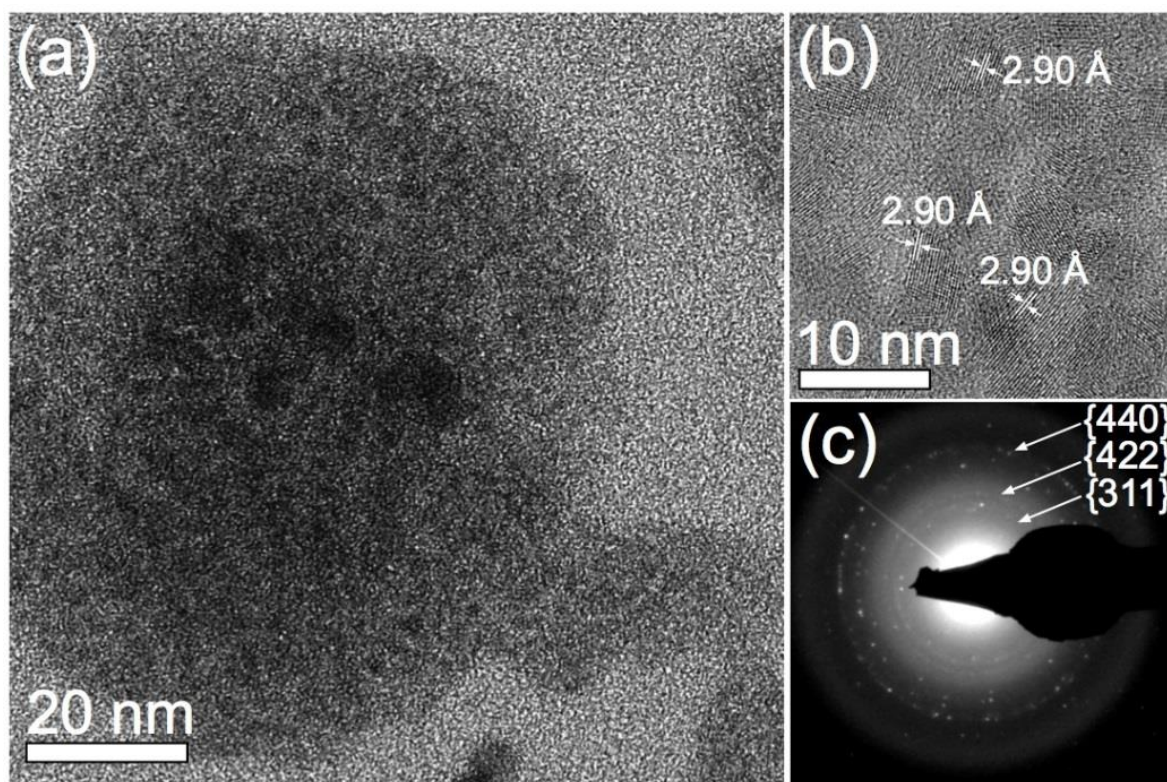




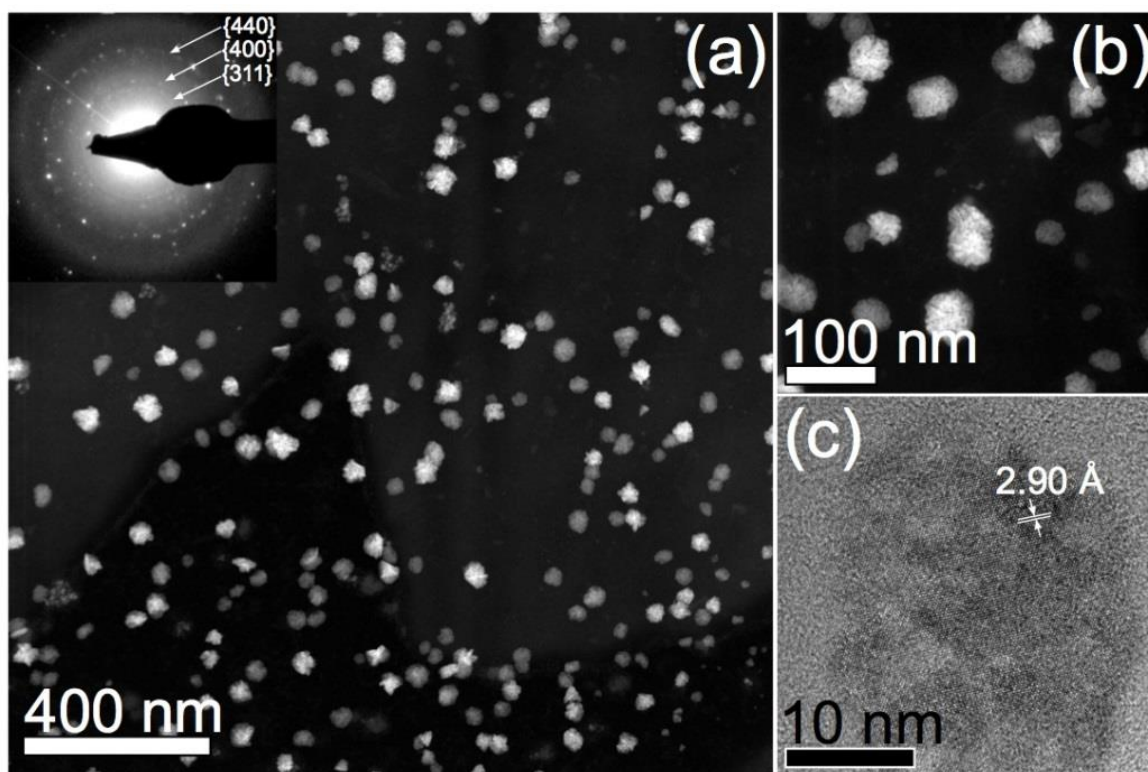
**Figura 8.** Imágenes de TEM obtenidas por la técnica de STEM-HAADF para la muestra 0.75F-21D, en donde se observa: (a) templates CMC/CTAB a una magnificación de 80 kX; (b) y (c) templates CMC/CTAB a una magnificación 640 kX, que fueron seleccionadas de la zona mostrada en (a).

La figura 9 muestra imágenes de TEM obtenidas por la técnica de BF y SAED para la muestra 0.75F-21D. En estas imágenes es posible observar una gran cantidad de SMON embebidas en el template orgánico de CMC/CTAB [véase figura 9(a)]; así como un arreglo atómico regular [véase figura 9(b)], cuya distancia interplanar es de  $2.90 \text{ \AA}$ . Esta distancia interplanar es cercana a la reportada para planos de la familia  $\{220\}$  de la estructura cristalina de la magnetita [véase JCPDS: 19-0629]. El patrón SAED obtenido para esta muestra [véase figura 9(c)] confirma la estructura cristalina de las SMON, ya que se observan anillos de difracción relacionados a las familias de planos  $\{311\}$ ,  $\{422\}$  y  $\{440\}$  de la magnetita.



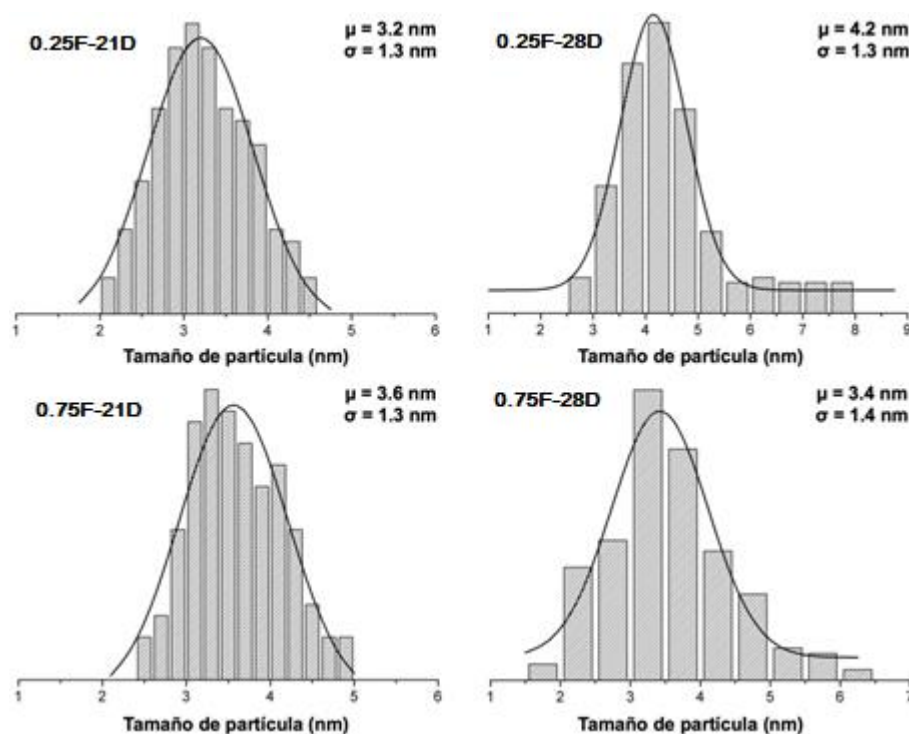


**Figura 9.** Imágenes de TEM obtenidas por la técnica de BF y SAED para la muestra 0.75F-21D, en donde se observa: (a) un template CMC/CTAB con SMON embebidas a una magnificación de 380 kX; (b) arreglo atómico de las SMON obtenido a 640 kX en una zona cercana al centro del template mostrado en (a); y (c) patrón SAED del template mostrado en (a).



**Figura 10.** Imágenes de TEM obtenidas la muestra 0.75F-28D, en donde se observa: (a) por la técnica de STEM-HAADF, templates CMC/CTAB a una magnificación de 80 kX, además del patrón SAED de esta muestra; (b) por la técnica STEM-HAADF, templates CMC/CTAB a una magnificación de 320 kX; (c) por la técnica de BF, el arreglo atómico de las SMON embebidas en uno de los template de CMC/CTAB mostrados en (b).

La figura 10 muestra imágenes de TEM obtenidas de la muestra 0.75F-28D. En la Figura 10(a) se muestra una imagen a bajas magnificaciones obtenida por la técnica de STEM-HAADF. En esta imagen se observan varios templates CMC/CTAB cuya morfología es ovoide, y que tienen un tamaño de aproximadamente 60 nm, en su dimensión más larga. El inserto en esta imagen reporta el patrón SAED obtenido para esta muestra, en donde es evidente la presencia de anillos de difracción atribuidos a reflexiones de las familias de planos  $\{311\}$ ,  $\{400\}$  y  $\{440\}$  de la magnetita. En la figura 10(b) se observa de manera más clara la morfología ovoide de los templates orgánicos, así como también las SMON embebidas en ellos. La figura 10(c) muestra el arreglo atómico de estas SMON, cuya distancia interplanar es de 2.90 Å. Esta distancia interplanar es cercana a la distancia entre planos (220) reportada para la estructura cristalina de la magnetita [véase JCPDS: 19-0629].



**Figura 11.** Curvas de distribución de tamaño de partícula de las SMON en las muestras CMC/CTAB/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

La figura 11 muestra la distribución de tamaño de las SMON para cada una de las muestras CMC/CTAB/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  sintetizadas. Del ajuste realizado de estas curvas de distribución a la estadística de Gauss se obtiene un media ( $\mu$ ) que varía de entre 3.6 y 4.2 nm, y una desviación estándar ( $\sigma$ ) de entre 1.3 y 1.4 nm. Se observa que, aunque es ligera la variación en la media del tamaño de las SMON, las muestras que presentan el mayor tamaño de partícula son las 0.25F-28D y 0.75F-21D; así como también que las muestras 0.25F-28D y 0.75F-28D son en las que se observan la mayor dispersión en tamaño de SMON (véase histogramas de esta figura).

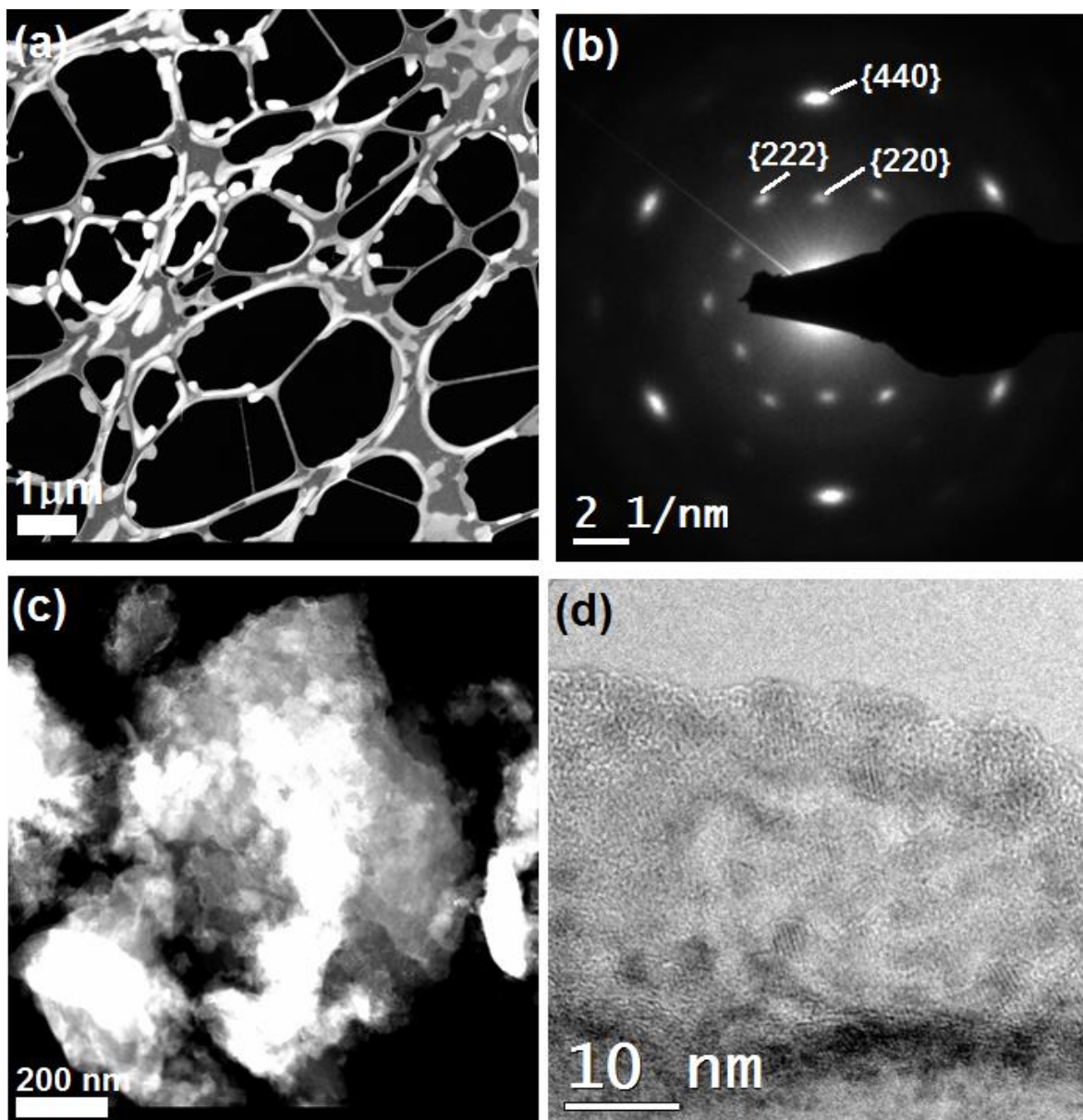
A partir de estos resultados es posible afirmar que a medida que la concentración de las sales inorgánicas aumenta, con el fin de aumentar el contenido en peso de las nanopartículas en las muestras, el tamaño de los templates CMC/CTAB aumenta y su morfología ovoide cambia. Además, se puede notar que el tamaño y distribución de las SMON sintetizadas aumenta a medida que la concentración de sales inorgánicas aumenta, junto con variaciones en su morfología. En cuanto a la relación de la morfología con el tiempo de hidratación del biopolímero CMC, se puede elucidar, que a medida que el tiempo de hidratación aumenta, la densidad de SMON embebidas en los templates CMC/CTAB aumenta y la morfología de estos se torna de ovoide a cuasi-esférica.

A continuación se analizarán las características cristalinas y morfológicas de los compuestos CMC/CTAB/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

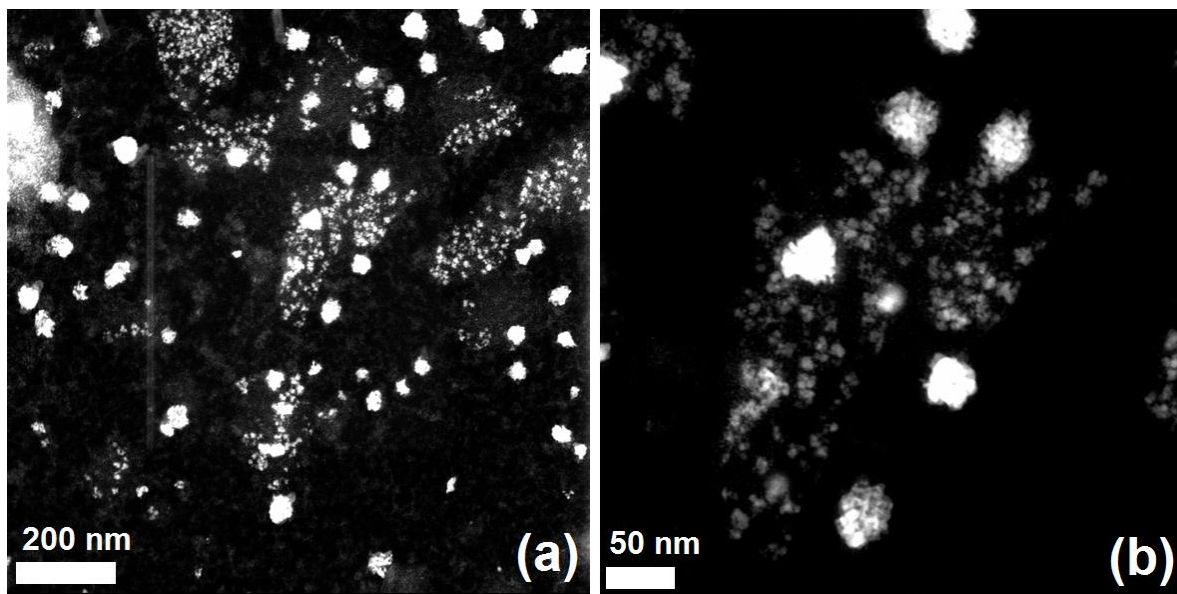
### **3.1.2. Morfología y cristalinidad de las muestras CMC/CTAB/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>**

La figura 12 muestra imágenes de TEM obtenidas de la muestra 0.25CoF-21D. La Figura 12(a) muestra una imagen a bajas magnificaciones obtenida por la técnica de STEM-HAADF, en la que se observan aglomerados con una morfología irregular, que tienen un tamaño de entre 1  $\mu\text{m}$  y 1.5  $\mu\text{m}$ , en su dimensión más larga. En la figura 12(b) se muestra el patrón SAED obtenido para esta muestra, en donde es evidente la presencia de anillos de difracción relacionados con las reflexiones reportadas para las familias de planos {220}, {222} y {440} de la ferrita de cobalto [véase JCPDS: 22-1086]. La figura 12(c) muestra una imagen a altas magnificaciones obtenida por la técnica STEM-HAADF en la que se observa un aglomerado de material orgánico así como SMON embebidas que denotan una morfología cuasi-esférica. La figura 12(d) muestra una imagen BF de una sección seleccionada en una de las estructuras mostradas en (c). En ésta se distinguen SMON (zonas oscuras) embebidas. Es importante hacer notar que, en comparación con la muestra 0.25F-21D, en esta muestra (0.25CoF-21D), no es favorable la formación de templete CMC/CTAB de morfología regular. Más aún, los aglomerados de material orgánico tienen un mayor tamaño.



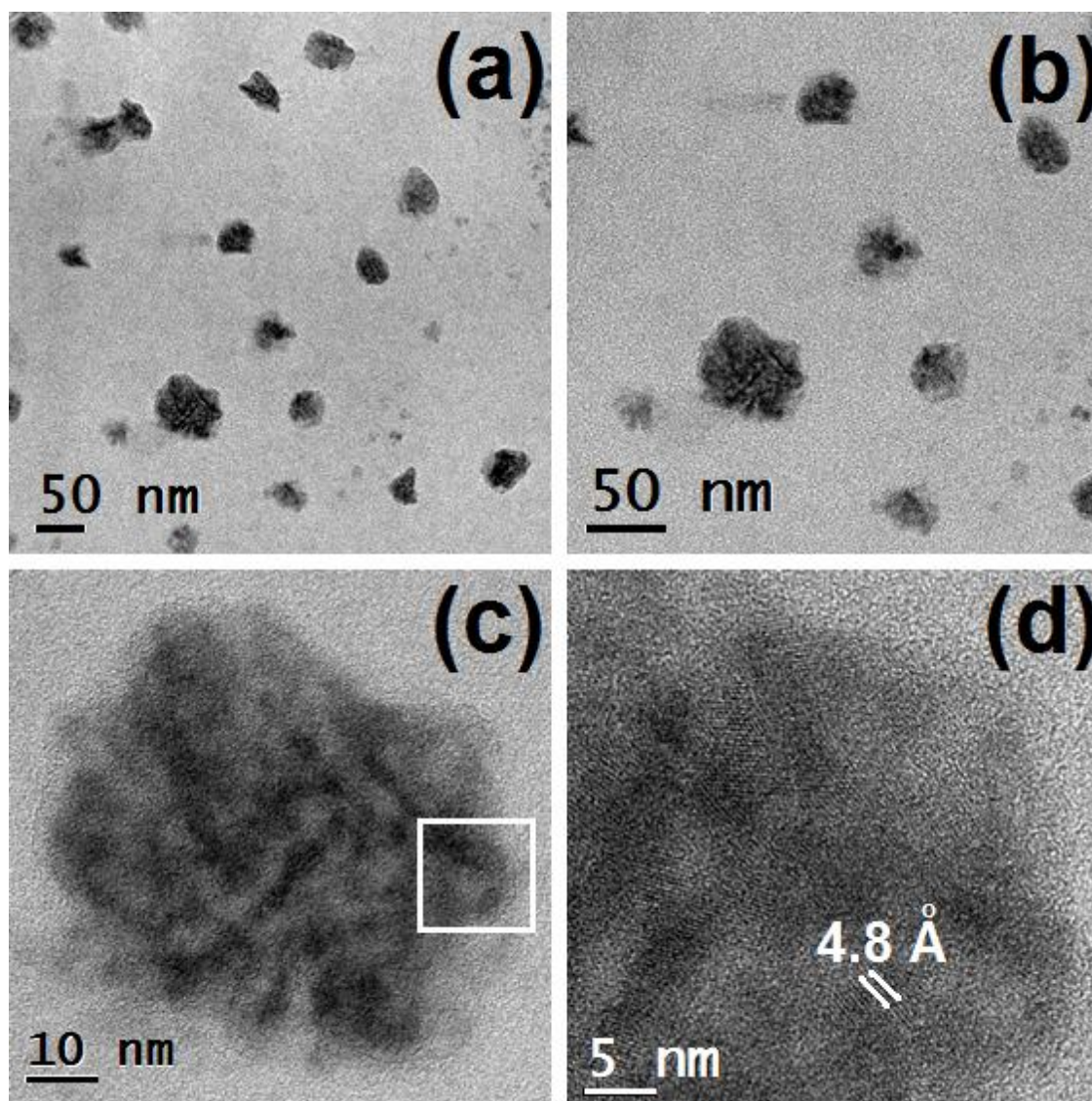


**Figura 12.** Imágenes de TEM obtenidas la muestra 0.25CoF-21D, en donde se observa: (a) por la técnica de STEM-HAADF, aglomeraciones de material orgánico con morfología irregular a una magnificación de 80 kX; (b) el patrón SAED del aglomerado de material orgánico mostrado en (c); (c) por la técnica de STEM-HAADF, a una magnificación de 320 kX, un aglomerado de material orgánico de aproximadamente 1  $\mu\text{m}$  en su longitud más grande, en el que se observan algunas nanopartículas embebidas; (d) por la técnica de BF y una magnificación de 380 kX, un aglomerado de material amorfo en el que se observan SMON con morfología cuasi-esférica embebidas.



**Figura 13.** Imágenes de TEM obtenidas la muestra 0.25CoF-28D, en donde se observa: (a) por la técnica de STEM-HAADF a una magnificación de 80 kX, templates de CMC/CTAB con morfología principalmente ovoide con SMON embebidas, así como también la presencia de SMON libres en el sistema; (b) por la técnica STEM-HAADF, a más alta magnificación, algunos de los templates de CMC/CTAB mostrados en (a).

La figura 13 muestra imágenes de TEM obtenidas por la técnica STEM-HAADF para la muestra 0.25CoF-28D en las que se aprecia la formación de templates nanométricos de CMC/CTAB, como función del incremento del tiempo de hidratación de la CMC. En la figura 13(a) se observa a bajas magnificaciones la presencia de diversos templates CMC/CTAB, cuya morfología puede describirse como ovoide. La figura 13(b) muestra una imagen a altas magnificaciones para esta muestra, en donde se observa más claramente la morfología de los templates, así como la presencia de SMON (zonas brillantes) embebidas en estos (zonas menos brillantes). Los templates CMC/CTAB tiene un tamaño de aproximadamente 50 nm en su longitud más larga.

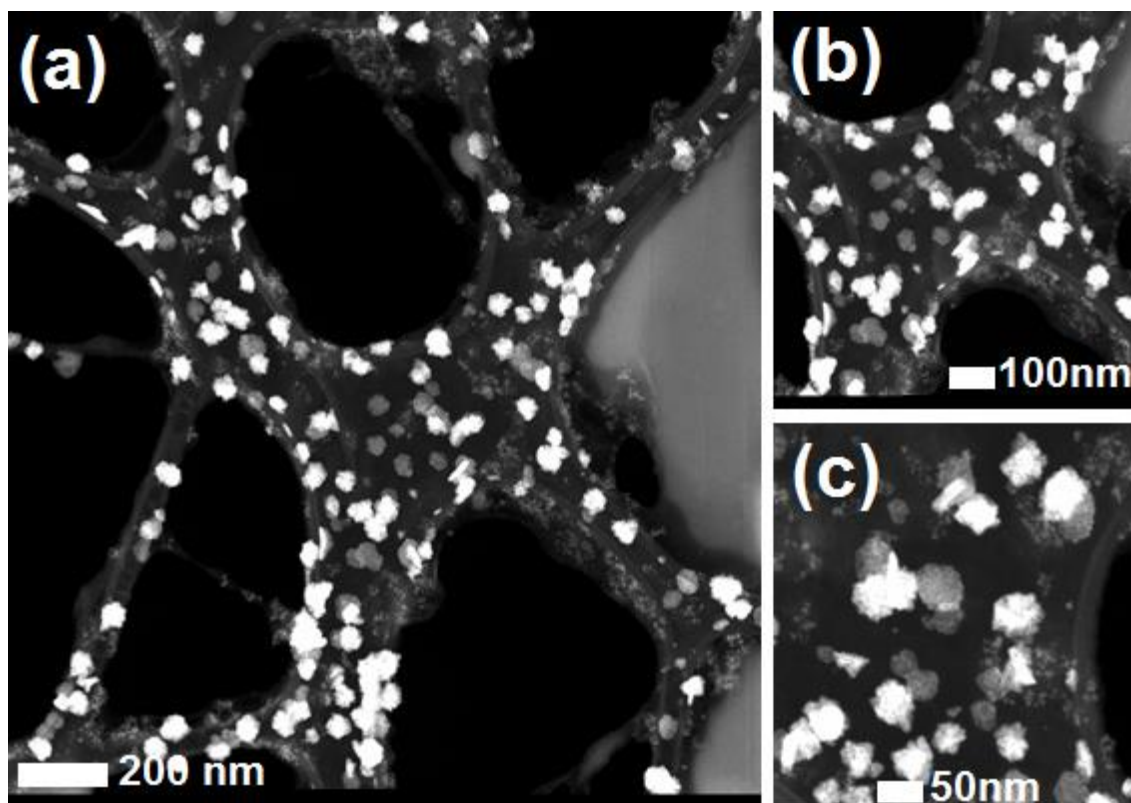


**Figura 14.** Imágenes de TEM de la muestra 0.25CoF-28D, obtenidas por la técnica BF, en donde se observa: (a) a una magnificación de 34 kX, templates CMC/CTAB en los que las SMON se encuentran embebidas, (b) algunos templates CMC/CTAB mostrados a la izquierda en la imagen (a), a una magnificación de 56 kX; (c) un template CMC/CTAB con morfología ovoide en el que se aprecian SMON embebidas (zonas más oscuras) a una magnificación de 245 kX y (d) zona señalada en (c) en donde se observa a una magnificación de 490 kX, un arreglo atómico regular cuya distancia interplanar medida se asocia a la reportada para la familia de planos {111} de la  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ .

En la figura 14 se pueden observar imágenes de TEM obtenidas por la técnica BF para la muestra 0.25CoF-28D. En la figura 14(a) se observa a bajas magnificaciones la presencia de diversos templates CMC/CTAB, cuya morfología es principalmente ovoide y que tienen un tamaño de entre 40 y 70 nm en su longitud más larga. La figura 14(b) muestra una



imagen a alta magnificación para esta muestra, en donde se corrobora la morfología de los templates CMC/CTAB, así como la presencia de SMON (zonas oscuras) embebidas en estos (zonas claras). Los templates CMC/CTAB en esta zona tienen un tamaño de aproximadamente 50 nm en su longitud más larga. La figura 14(c) muestra uno de los templates CMC/CTAB mostrados en (b), en el que se observa la morfología de las SMON embebidas y en la figura 14(d) es posible identificar un arreglo atómico regular, cuya distancia interplanar puede asociarse con la reportada para la familia de planos {111} de la ferrita de cobalto [véase JCPDS: 22-1086]. Es importante destacar que, a diferencia de la muestra 0.25F-28D, los templates CMC/CTAB en esta muestra (0.25CoF-28D), son de menor tamaño y que la densidad de SMON en ellos es menor a la observada en la muestra 0.25F-28D.

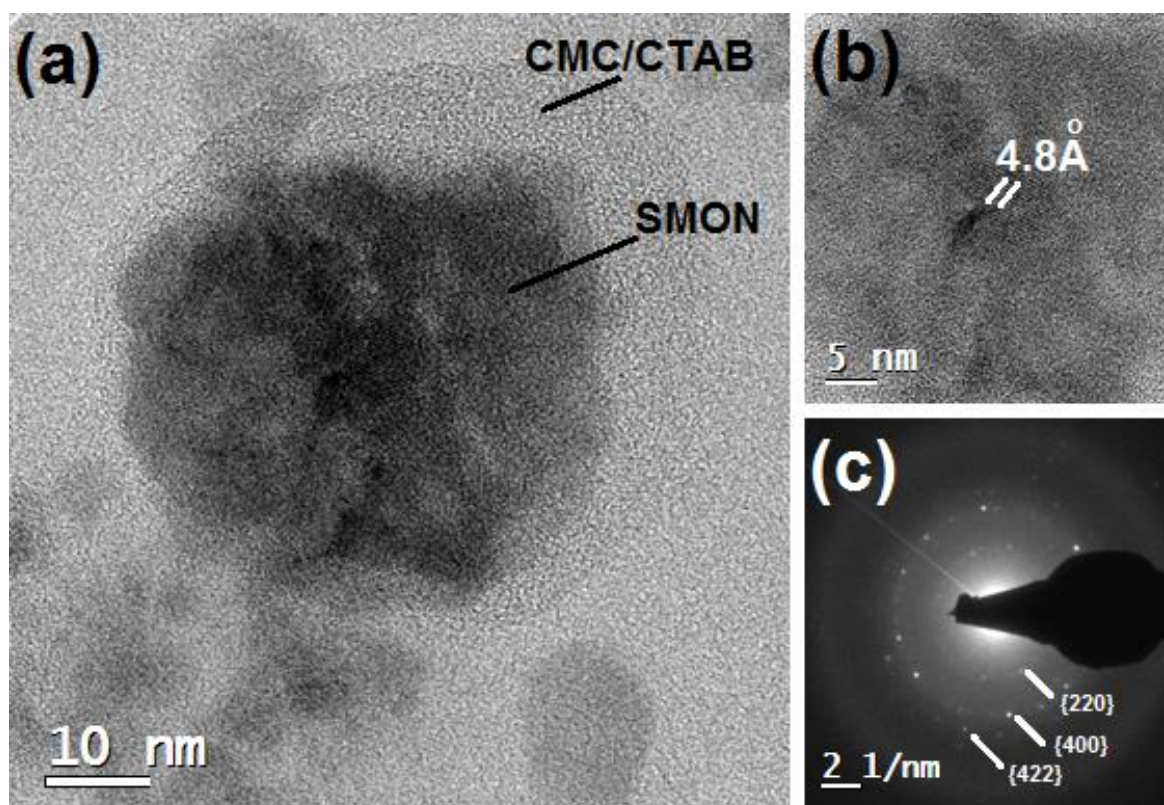


**Figura 15.** Imágenes de TEM obtenidas por la técnica de STEM-HAADF de la muestra 0.75CoF-21D, en donde se observa: (a) templates CMC/CTAB a una magnificación de 80 kX; (b) algunos templates CMC/CTAB mostrados en (a) a una magnificación de 245 kX; (c) a altas magnificaciones (320kX) templates CMC/CTAB con morfologías cuasi-esférica y ovoide, en los que se observa la presencia de SMON embebidas.

En la figura 15 se muestra la variación en morfología y tamaño de los templates CMC/CTAB, como función del incremento de contenido en peso de SMON y tiempo de

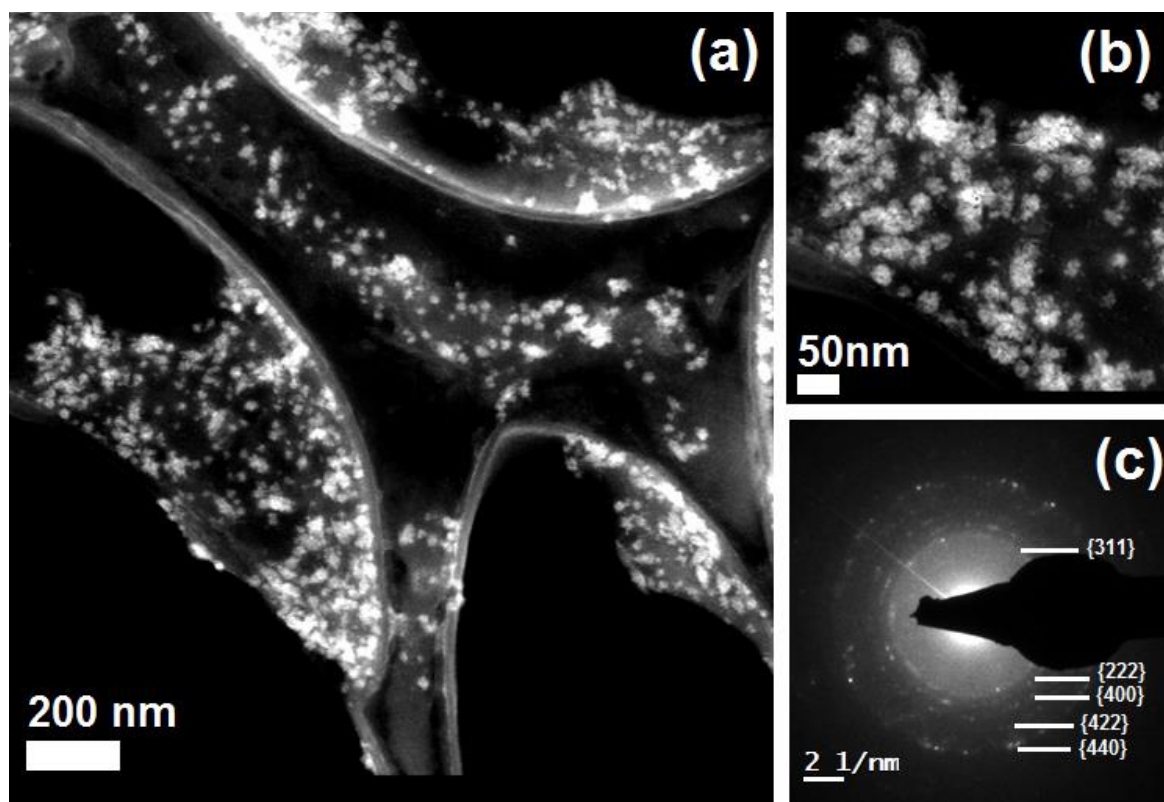


hidratación de la CMC. En esta figura se muestran imágenes de STEM-HAADF de la muestra 0.75CoF-21D. En la figura 15(a) se observan templates CMC/CTAB cuya morfología varía entre una cuasi-esférica y una ovoide, cuyo tamaño oscila entre 50 nm y 100 nm considerando su diámetro o longitud más larga. En la figura 15(b) se muestra una imagen a mayor magnificación en la que es posible corroborar la morfología de los templates CMC/CTAB en (a). En la figura 15(c) se observa la presencia de SMON embebidas en los templates CMC/CTAB, las cuales se encuentran densamente arregladas en dicho template. La densidad del arreglo de SMON en esta muestra es mayor al observado en 0.25CoF-28D, lo cual puede deberse al incremento en el contenido en peso de SMON en la muestra 0.75CoF-21D.



**Figura 16.** Imágenes de TEM obtenidas la muestra 0.75CoF-21D, en donde se observa: (a) por la técnica de BF, un template CMC/CTAB (zona clara) con SMON embebidas (zonas oscuras) a una magnificación de 245 kX; (b) por la técnica BF a una magnificación de 490 kX, un arreglo atómico regular cuya distancia interplanar medida se asocia a la reportada para la familia de planos {111} de la  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ; (c) el patrón SAED obtenido de la zona mostrada en (a).

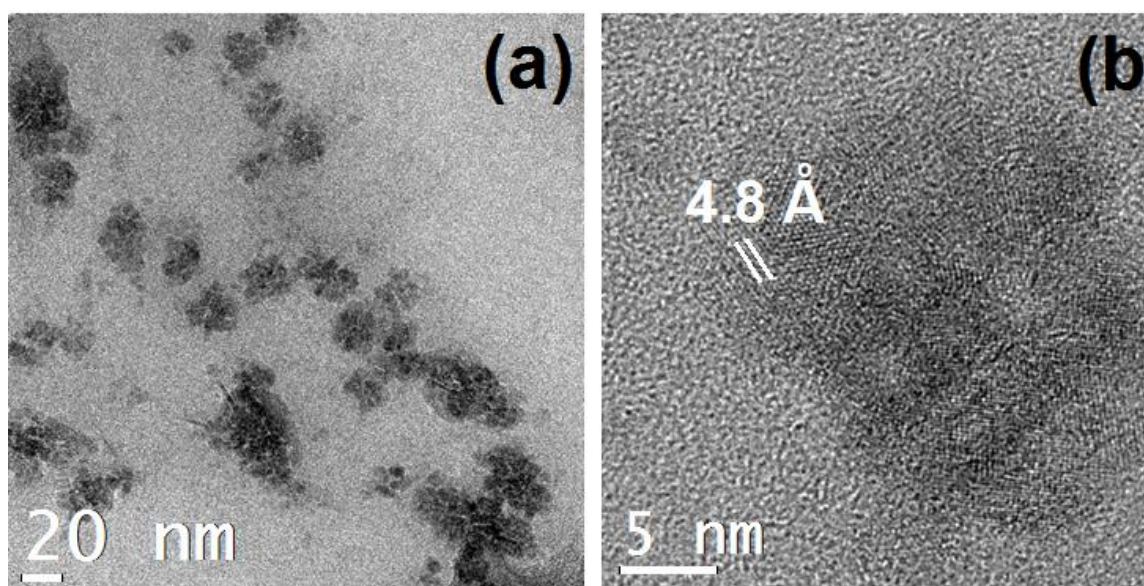
En la figura 16 se muestran imágenes de BF obtenidas para la muestra 0.75CoF-21D. En la figura 16(a) se observa un templete CMC/CTAB (halo de tono claro indicado en la figura) de aproximadamente 60 nm en el cual se encuentran embebidas algunas SMON (zona oscura). La figura 16(b) muestra una imagen en la que es posible distinguir un arreglo atómico regular, cuya distancia interplanar se asocia con la reportada para la familia de planos  $\{111\}$  de la ferrita de cobalto [véase JCPDS: 22-1086]. La figura 16(c) muestra el patrón SAED obtenido de la zona mostrada en (a), y en él es evidente la presencia de anillos de difracción atribuibles a reflexiones de las familias de planos  $\{220\}$ ,  $\{400\}$  y  $\{422\}$  de la ferrita de cobalto [véase JCPDS: 22-1086].



**Figura 17.** Imágenes de TEM obtenidas la muestra 0.75CoF-28D, en donde se observa: (a) por la técnica de STEM-HAADF, templete CMC/CTAB con morfologías cuasi-esférica y ovoide principalmente, a una magnificación de 80 kX; (b) por la técnica STEM-HAADF, algunos templete CMC/CTAB de una zona mostrada en (a) a una magnificación de 245 kX; (c) el patrón SAED de la zona mostrada en (b).

La Figura 17 muestra la variación en tamaño y morfología de los templete CMC/CTAB en función del incremento en el tiempo de hidratación de la CMC de 21 a 28 días. La figura 17(a) corresponde a una imagen de STEM-HAADF de la muestra 0.75CoF-28D en la que se muestra una población de templete

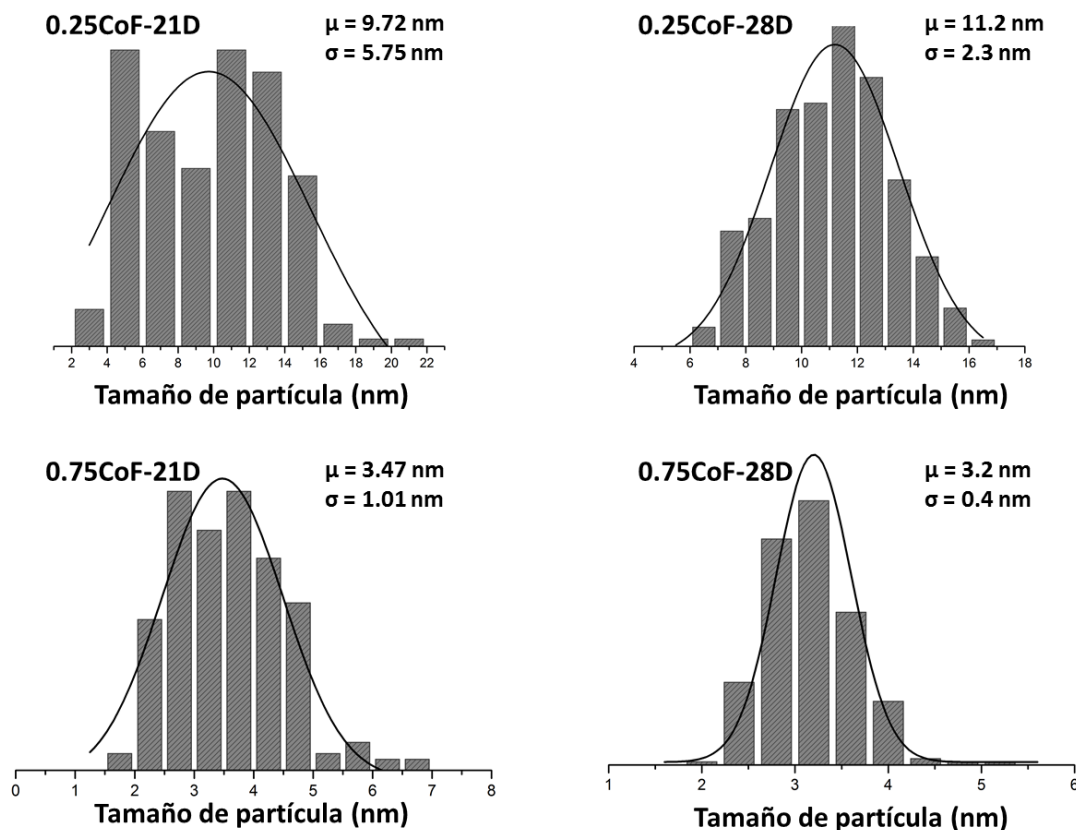
CMC/CTAB de morfología ovoide. En la figura 17(b) se corrobora la morfología de los templates CMC/CTAB, cuyo tamaño oscila entre 20 nm y 70 nm en su longitud más larga; así como la presencia de SMON embebidas en éstos (puntos brillantes). La figura 17(c) corresponde al patrón SAED obtenido de la zona mostrada en (b), en donde es posible identificar anillos de difracción relacionados a reflexiones de las familias de planos  $\{311\}$ ,  $\{400\}$ ,  $\{222\}$ ,  $\{422\}$  y  $\{440\}$  reportados para la ferrita de cobalto [véase JCPDS: 22-1086].



**Figura 18.** Imágenes de TEM obtenidas la muestra 0.75CoF-28D, en donde se observa: (a) por la técnica de BF a una magnificación de 69 kX, templates CMC/CTAB con morfología ovoide en los cuales SMON (zonas oscuras) se encuentran embebidas; (b) a 300 kX, un arreglo atómico regular cuya distancia interplanar medida de asocia a la reportada para la familia de planos  $\{111\}$  de la  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ .

En la figura 18 se pueden observar imágenes de BF obtenidas para la muestra 0.75CoF-28D. En la figura 18(a) se observan algunos templates CMC/CTAB con morfología principalmente ovoide con un tamaño que oscila entre los 20 nm y 80 nm en su longitud más larga y en los cuales las SMON se encuentran embebidas de manera menos compacta que en la muestra 0.75CoF-21D. La figura 18(b) muestra una imagen de BF de uno de los templates mostrados en (a), en donde se observa un arreglo atómico regular cuya distancia interplanar puede relacionarse a la reportada para la familia de planos  $\{111\}$  de la ferrita de cobalto [véase JCPDS: 22-1086].

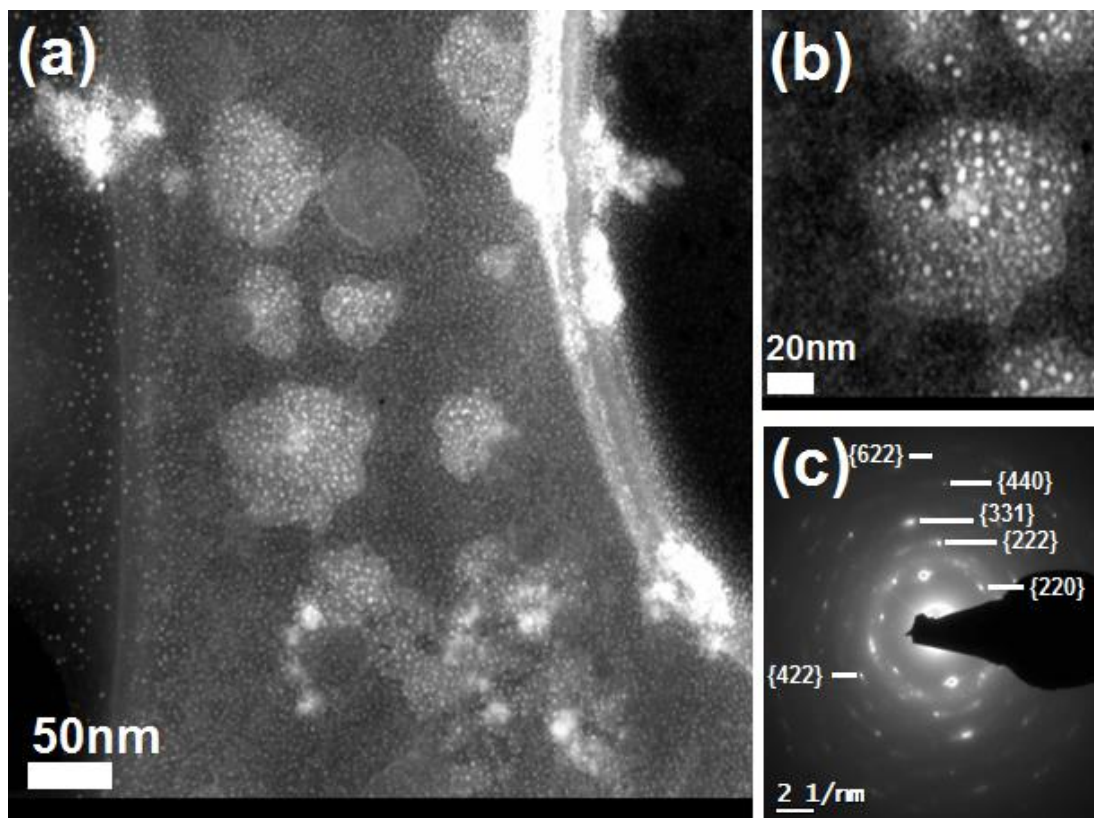




**Figura 19.** Curvas de distribución de tamaño de partícula de las SMON en las muestras CMC/CTAB/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

La figura 19 muestra la distribución de tamaño de las SMON para cada una de las muestras CMC/CTAB/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sintetizadas. Del ajuste realizado de estas curvas de distribución a la estadística de Gauss se obtiene un media ( $\mu$ ) que varía de entre 3.2 y 11.2 nm, y una desviación estándar ( $\sigma$ ) de entre 0.40 y 5.75 nm. Considerando la curva de distribución obtenida en cada caso, se observa que el tamaño de partícula y magnitud de su dispersión disminuye como función del incremento en el tiempo de hidratación de la CMC; así como también que éste depende del contenido en peso de SMON en la muestra CMC/CTAB/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Además, considerando las características morfológicas de estas muestras, es posible asegurar que la densidad en el arreglo de SMON en los templates, así como su simetría son función de este parámetro; esto es, a menor tiempo de hidratación y menor contenido en peso de SMON, la formación de templates CMC/CTAB no es tan favorable (ejemplo 0.25CoF-21D) en comparación a un mayor tiempo de hidratación y el mismo contenido en peso de SMON (ejemplo 0.25CoF-28D) donde se observa la obtención de templates CMC/CTAB con morfología ovoide.

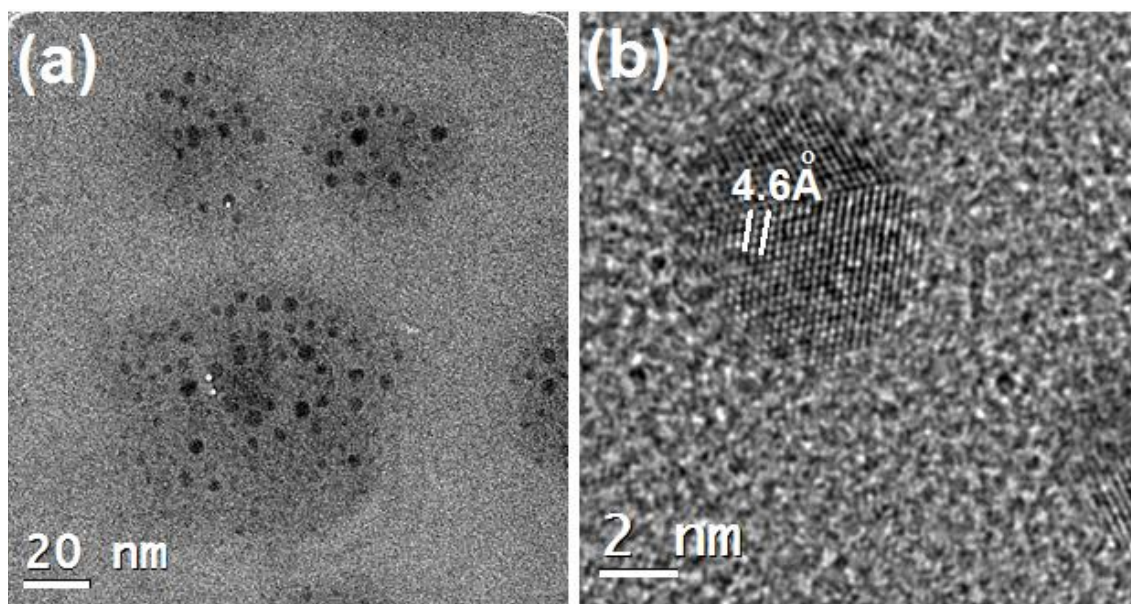
### 3.1.3. Morfología y cristalinidad de las muestras CMC/CTAB/MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>



**Figura 20.** Imágenes de TEM obtenidas la muestra 0.25MnF-21D, en donde se observa: (a) por la técnica de STEM-HAADF a una magnificación de 245 kX, templates CMC/CTAB con morfologías diversas, que contienen SMON embebidas; (b) por la técnica STEM-HAADF a una magnificación de 380 kX, un template CMC/CTAB con morfología cuasi-esférica y de aproximadamente 100 nm, en el cual se encuentran embebidas SMON; (c) el patrón SAED del template CMC/CTAB mostrado en (b).

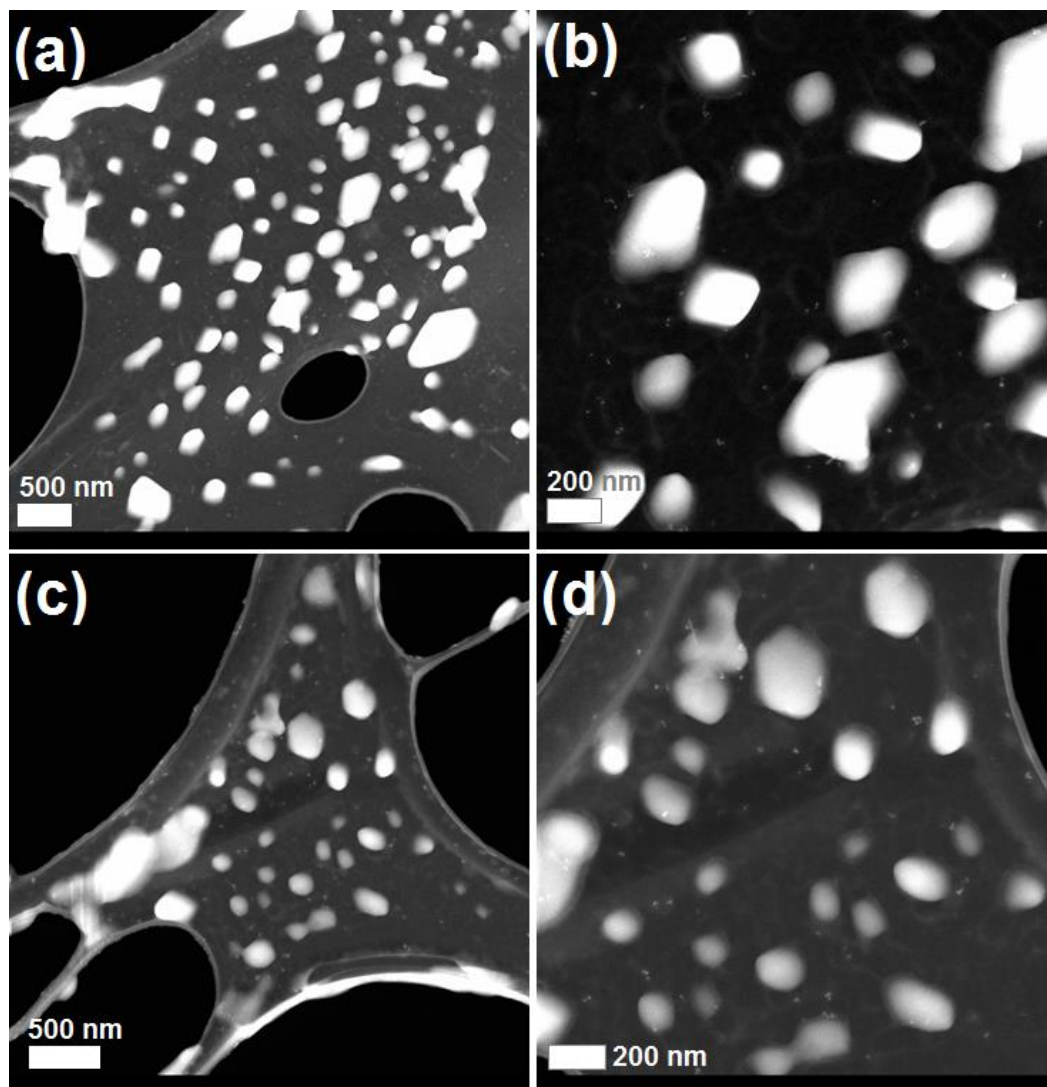
La figura 20 muestra imágenes de TEM de la muestra 0.25MnF-21D. En la figura 20(a) se muestra una imagen de STEM-HAADF a bajas magnificaciones, en la que se observan algunos templates CMC/CTAB con una morfología cuasiovoide, con un tamaño que va desde los 30 nm hasta los 100 nm en su longitud más larga; en los cuales se encuentran embebidas SMON con morfología esférica. En la figura 20(b) se observa uno de los templates CMC/CTAB mostrados en (a) en el que se aprecian claramente las SMON (puntos brillantes) embebidas en él. La figura 20(c) muestra el patrón SAED obtenido para esta muestra, en donde es evidente la presencia de anillos de difracción atribuidos a

las reflexiones de las familias de planos {622}, {422}, {440}, {331}, {222} y {220} de la ferrita de manganeso [véase JCPDS:38-0430].



**Figura 21.** Imágenes de TEM obtenidas la muestra 0.25MnF-21D, en donde se observa: (a) por la técnica BF y una magnificación de 115 kX, templates CMC/CTAB con morfología cuasi-esférica y SMON embebidas en ellos; (b) por la técnica BF y una magnificación de 1250 kX, un arreglo atómico regular cuya distancia interplanar medida se asocia a la familia de planos {200} de la  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ .

En la figura 21 se muestran imágenes de TEM obtenidas por la técnica BF para la muestra 0.25MnF-21D. En la figura 21(a) se observan algunos templates CMC/CTAB con morfología cuasi-esférica de entre 40 nm y 80 nm, en los cuales se encuentran embebidas SMON con morfología esférica (puntos oscuros). En la figura 21 (b) se puede observar un arreglo atómico regular cuya distancia interplanar está asociada a la familia de planos {111} de la  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  [véase JCPDS:38-0430].



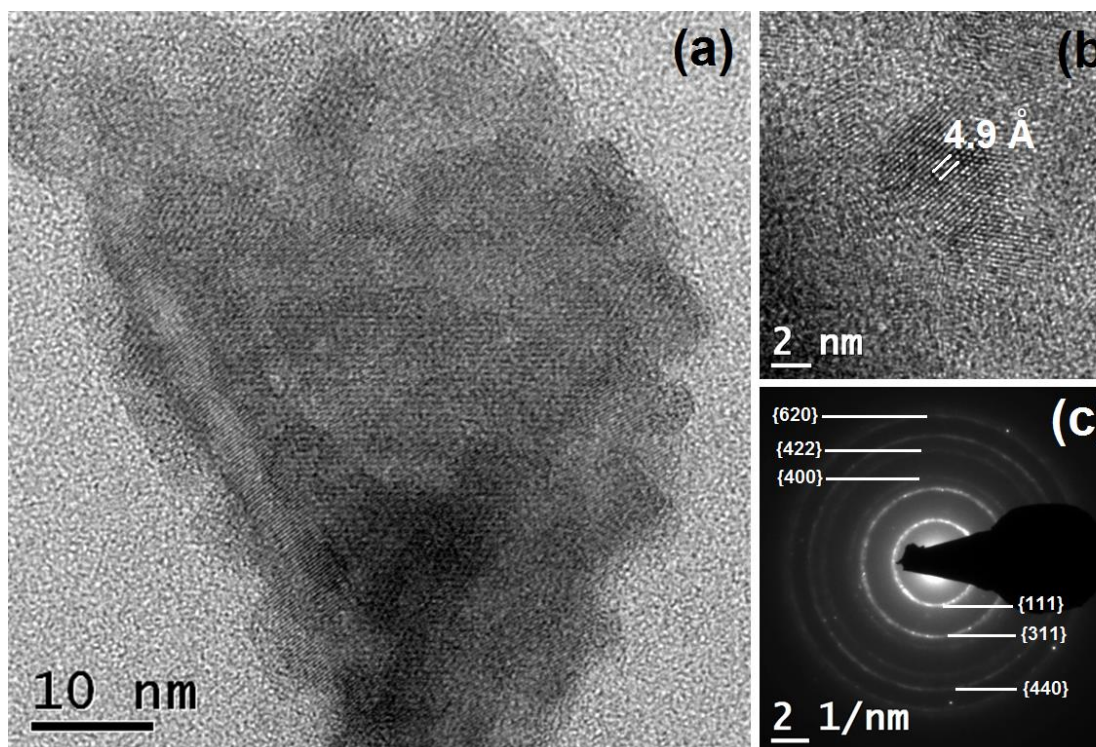
**Figura 22.** Imágenes de TEM obtenidas por la técnica de STEM-HAADF de la muestra 0.25MnF-28D en donde se observa: (a) templates CMC/CTAB con morfología poligonal a una magnificación de 80 kX; (b) templates CMC/CTAB de una zona mostrada en (a) a 320 kX; (c) templates CMC/CTAB con morfologías poligonal y cuasi-esférica de una zona diferente a la mostrada en (a), a una magnificación de 80 kX; (d) templates CMC/CTAB de una parte de la zona mostrada en (c) a 320 kX.

El cambio en la morfología y tamaño de los templates CMC/CTAB en función del incremento en el tiempo de hidratación de la CMC se muestra en la figura 22. Esta figura muestra STEM-HAADF obtenidas para la muestra 0.25MnF-28D.

En la figura 22(a) se aprecian templates CMC/CTAB con morfología poligonal y tamaños que van desde los 100 nm hasta 600 nm en su dimensión más larga; y en (b) se observan algunos de los templates CMC/CTAB mostrados en (a) pero a una magnificación mayor.



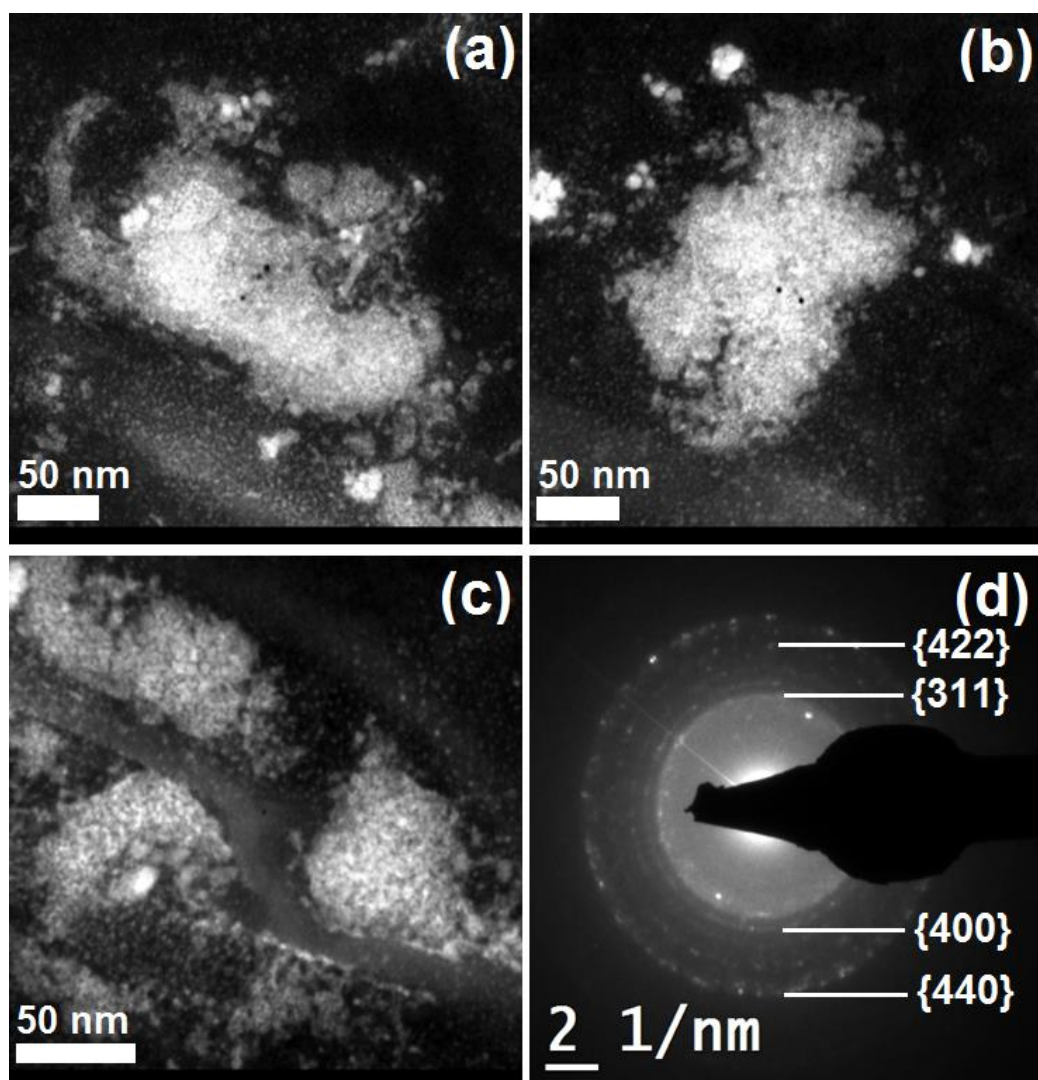
En la figura 22(c) se muestra otra zona de la muestra en la que se identifican templates CMC/CTAB con morfología cuasi-esférica y poligonal y tamaño de entre 60 nm a los 600 nm; una parte de esta zona es mostrada a una mayor magnificación en la figura 23(d).



**Figura 23.** Imágenes de TEM obtenidas la muestra 0.25MnF-28D, en donde se observa: (a) por la técnica de BF, a una magnificación de 300 kX un template CMC/CTAB de morfología poligonal en el que SMON se encuentran embebidas; (b) por la técnica BF, a una magnificación de 1,000 kX, un arreglo atómico regular cuya distancia interplanar medida se asocia a la familia de planos {111} de la  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ ; (c) el patrón SAED del template CMC/CTAB mostrado en (a).

La figura 23 corresponde a la muestra 0.25MnF-28D. En la figura 23(a) se muestra una imagen de BF en la que se observa un template CMC/CTAB con morfología poligonal de 120 nm en su longitud más larga, en el que se encuentran embebidas SMON formando un arreglo más compacto que el observado en la muestra 0.25MnF-21D. La cristalinidad de las SMON embebidas en el template se corrobora en las figuras 23(b) y (c) en las que es posible distinguir un arreglo atómico regular cuya distancia interplanar es cercana a la reportada para la familia de planos {111} de la  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  [véase JCPDS:38-0430]; y en el patrón SAED [véase figura 24(c)] se identifican anillos de difracción relacionados a reflexiones de las familias de planos {400}, {422} y {620} de la  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  [véase JCPDS:38-0430].

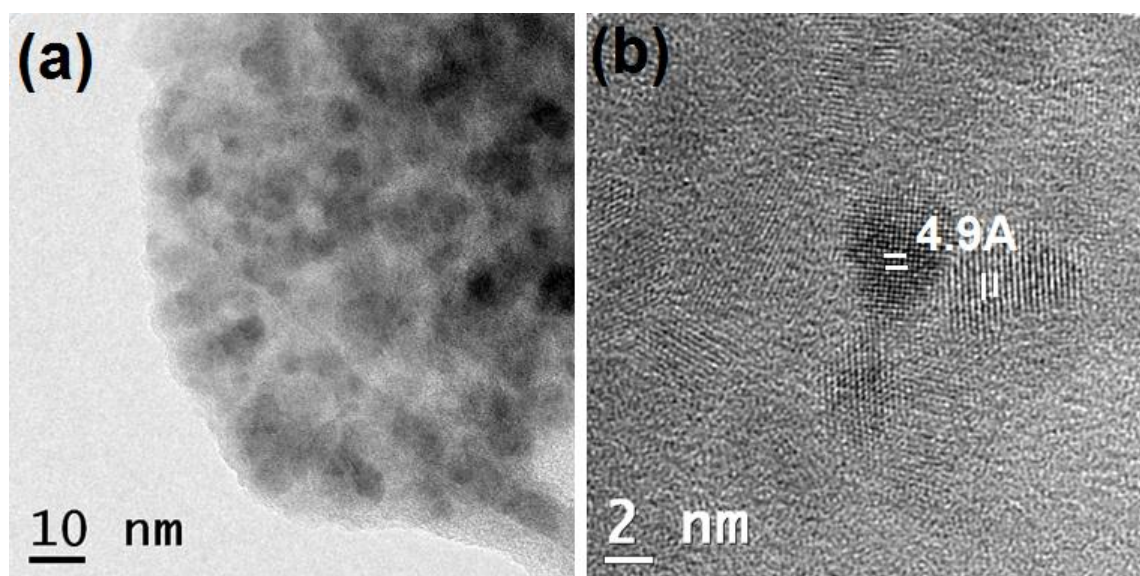




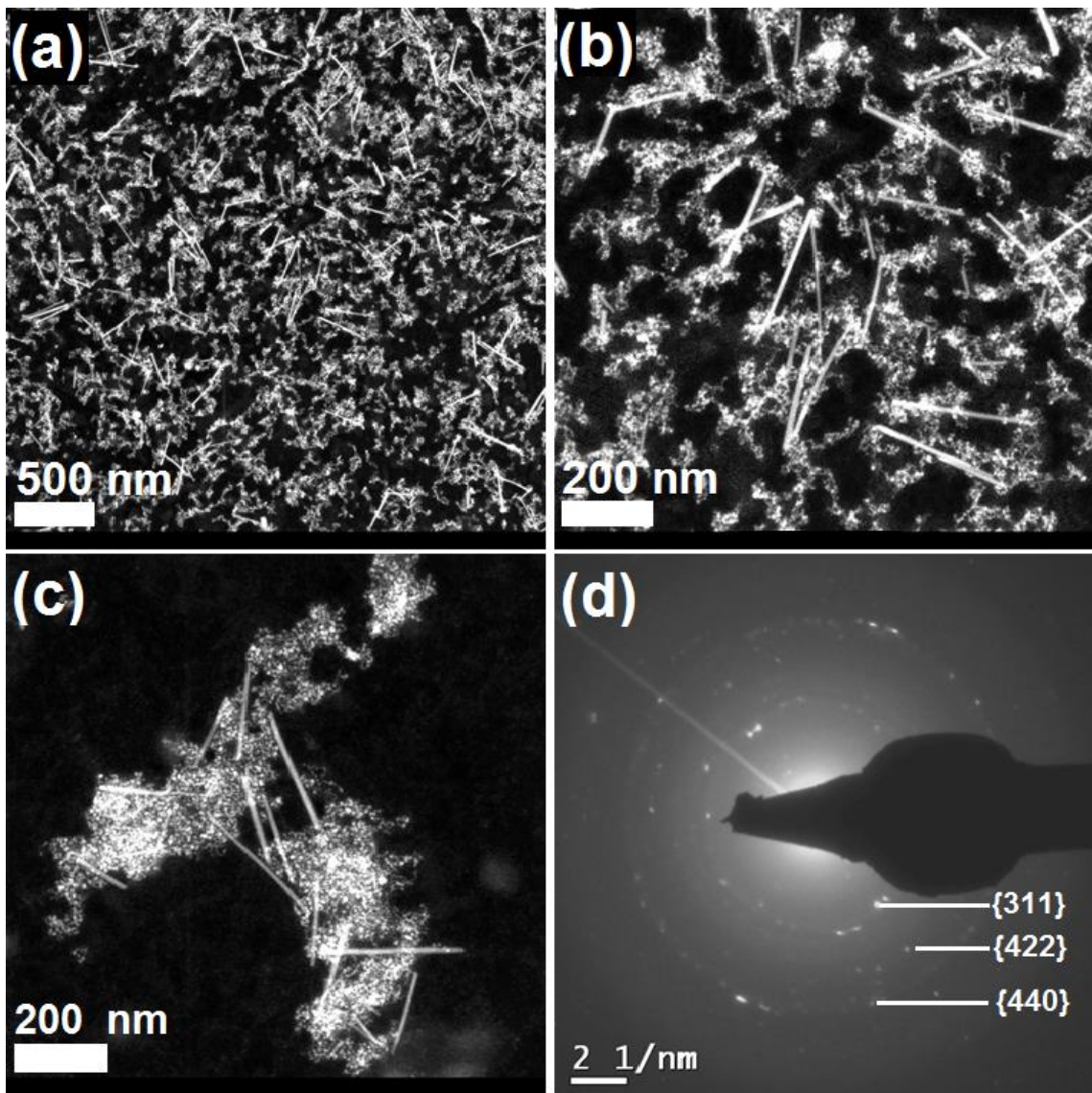
**Figura 24.** Imágenes de TEM obtenidas la muestra 0.75MnF-21D, en donde se observa: (a) por la técnica de STEM-HAADF, aglomeraciones de material amorfo con morfología irregular en los que SMON se encuentran embebidas, a una magnificación de 320 kX; (b) por la técnica STEM-HAADF, una aglomeración de material amorfo y nanopartículas dispersas a una magnificación de 320 kX; (c) por la técnica de STEM-HAADF, algunas aglomeraciones de material amorfo de menor tamaño en comparación a las mostradas en (a) y (b), y SMON que se encuentran tanto embebidas ellos como dispersas en el medio, a una magnificación de 320 kX; (d) el patrón SAED correspondiente a esta muestra.

En la figura 24 se observa el efecto del incremento en contenido en peso de SMON y tiempo de hidratación de la CMC en la morfología y tamaño de los templates CMC/CTAB. En esta figura se observan imágenes de TEM obtenidas por la técnica STEM-HAADF de la muestra 0.75MnF-21D. La figura 24(a) muestra un template CMC/CTAB cuya

morfología es irregular y presenta un tamaño de aproximadamente 200 nm en su dimensión más larga. La figura 24(b) muestra otro de los templates CMC/CTAB reportados para esta muestra, con un tamaño de alrededor de 230 nm en su longitud más larga y de morfología irregular. En la figura 24(c) se pueden observar SMON embebidas en templates CMC/CTAB, mismos que presentan una morfología irregular, y que son de menor tamaño a los observados en (a) y (b); así como también la presencia de SMON dispersas fuera de los templates. La cristalinidad de las SMON identificadas para esta muestra, se corrobora en las figuras 24(c) y 25(b). En la figura 24(c) se reporta el patrón SAED de esta muestra, y en él que se observan anillos de difracción atribuibles a las familias de planos {311}, {400}, {422} y {440} de la  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  [véase JCPDS: 38-0430]. Además, en la figura 25(b), se muestra el arreglo atómico regular de algunas de las SMON en los templates, que es congruente con el reportado para la familia de planos {111} de la  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  [véase JCPDS: 38-0430]. La figura 25(a) muestra una imagen en la que se puede observar parte de un template CMC/CTAB en el que las SMON se encuentran embebidas.



**Figura 25.** Imágenes de TEM obtenidas la muestra 0.75MnF-21D, en donde se observa: (a) por la técnica de BF, parte de un template CMC/CTAB en el cual SMON se encuentran embebidas, a una magnificación de 380 kX; (b) por la técnica BF, un arreglo atómico regular cuya distancia interplanar medida está asociada a la familia de planos {111} de la  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ , imagen obtenida a una magnificación de 1000 kX.

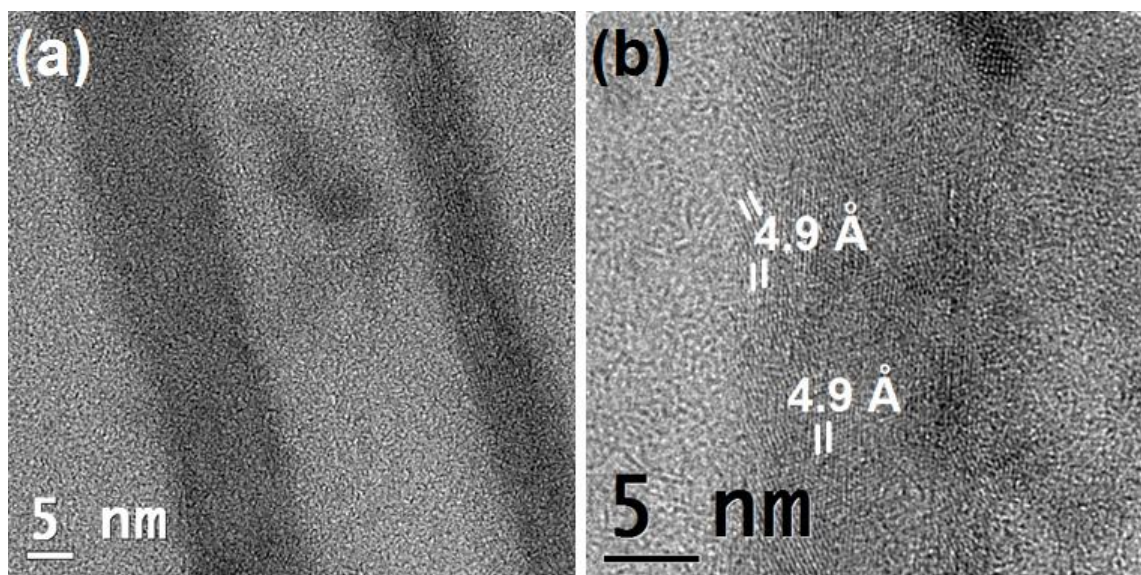


**Figura 26.** Imágenes de TEM obtenidas de la muestra 0.75MnF-28D, en donde se observa: (a) por la técnica de STEM-HAADF, nanobarras de alrededor de 300 nm de longitud y SMON estabilizadas en una matriz de material amorfo a una magnificación de 80 kX; (b) por la técnica STEM-HAADF, nanobarras y aglomeraciones de SMON estabilizadas en templates CMC/CTAB sin morfología definida, a una magnificación de 245 kX; (c) por la técnica de STEM-HAADF, templates CMC/CTAB sin morfología definida en los que SMON se encuentran embebidas y que permanecen unidas por algunas nanobarras de aproximadamente 300 nm de longitud a una magnificación de 245 kX; (d) el patrón SAED obtenido de la zona mostrada en (a).

En la figura 26 se reporta la aparición de nanobarras como resultado del incremento en el tiempo de hidratación del polímero CMC de 21 a 28 días, para la muestra 0.75MnF-28D. La figura 26 (a), muestra una imagen de STEM-HAADF en la cual se puede observar la presencia de nanobarras de entre 250 nm y 300 nm de longitud, además de pequeñas



aglomeraciones de SMON que se encuentran estabilizadas por una matriz de material amorfo [véase figura 26 (b)]. En la figura 26(b) se puede observar, además, algunos templetes CMC/CTAB de tamaño y densidad de SMON menores a los reportados para la muestra 0.75MnF-21D. Además, se aprecian zonas donde la disposición de las SMON es del tipo “collar de perlas”. En la figura 26(c) se muestran templetes CMC/CTAB con morfología irregular y un tamaño de entre 200 nm y 600 nm en los que se aprecian SMON embebidas. Estos templetes se encuentran unidos entre sí, mediante nanobarras de aproximadamente 300 nm de longitud. La figura 26(d) muestra el patrón SAED obtenido de la zona mostrada en (a), en el cual se pueden identificar anillos de difracción correspondientes a los reportados para las familias de planos {311}, {422} y {440} de la  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  [véase JCPDS: 38-0430].

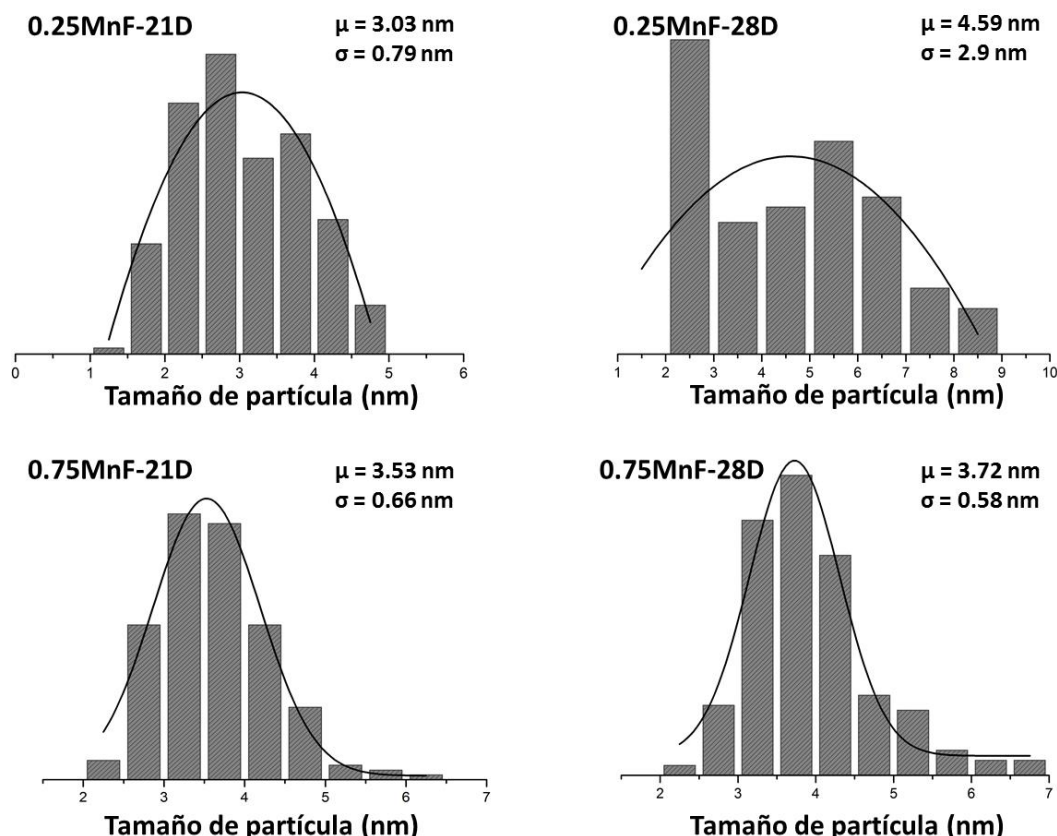


**Figura 27.** Imágenes de TEM obtenidas la muestra 0.75MnF-28D, en donde se observa: (a) por la técnica de BF, dos nanobarras (zona oscura) de alrededor de 8 nm de diámetro a una magnificación de 620 kX; (b) por la técnica BF, un arreglo atómico regular correspondiente a una nanobarra a una magnificación de 1000 kX.

La figura 27 muestra imágenes de BF obtenidas para 0.75MnF-28D, en las cuales se observan nanobarras de entre 8 nm y 10 nm de diámetro [véase figura 27(a)], así como un arreglo atómico regular correspondiente a una de éstas [véase figura 27(b)], de donde se puede identificar una separación interatómica congruente con la reportada para la familia de planos {111} de la  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  [véase JCPDS: 38-0430].

La formación de nanobarras en esta muestra puede atribuirse a la presencia del ion  $\text{Mn}^{2+}$ , que de acuerdo a la literatura, puede ser el responsable del crecimiento de

nanoestructuras 1-D con una estructura cristalina  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  [65]. No obstante, hace falta mayor investigación para explicar los fenómenos y naturaleza de este comportamiento, lo cual está fuera de los alcances del presente trabajo de tesis.



**Figura 28.** Curvas de distribución de tamaño de partícula de las SMON en las muestras CMC/CTAB/ $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ .

La figura 28 muestra la distribución de tamaño de las SMON para cada una de las muestras CMC/CTAB/ $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  sintetizadas. Del ajuste realizado de estas curvas de distribución a la estadística de Gauss se obtiene un media ( $\mu$ ) que varía de entre 3.03 y 4.59 nm, y una desviación estándar ( $\sigma$ ) de entre 0.58 y 2.9 nm. Se observa que, aunque es ligera la variación en la media del tamaño de las SMON, las muestras que presentan el mayor tamaño son las 0.25MnF-28D y 0.75MnF-28D; así como también que la muestra 0.25MnF-28D es en la que se observa la mayor dispersión en tamaño de SMON (véase histogramas de esta figura).

### 3.2 Interacciones CMC/CTAB y CMC/CTAB/MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

A partir de los resultados obtenidos de la caracterización morfológica y cristalina de las muestras de nanoestructuras híbridas CMC/CTAB/MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, es posible afirmar que a medida que la concentración de las sales inorgánicas aumenta, con el fin de aumentar el contenido en peso de las nanopartículas en las muestras, el tamaño de los templates CMC/CTAB aumenta y su morfología cuasi-esférica se ve afectada. Además, se puede notar que el tamaño y distribución de tamaño de las SMON aumenta a medida que el tiempo de hidratación del biopolímero aumenta. En cuanto a la relación de la morfología de los templates CMC/CTAB con el tiempo de hidratación del biopolímero CMC, se puede decir, que a medida que el tiempo de hidratación aumenta, la densidad de SMON embebidas en los templates CMC/CTAB aumenta y la morfología de estos templates varía desde una cuasi-esférica hasta una poligonal; y tiende a desaparecer en las muestras en las que la concentración de sales inorgánicas es mayor.

Con la finalidad de elucidar respecto a la interacción entre CMC, CTAB y SMON en las nanoestructuras híbridas, y del efecto que estas interacciones tienen en los cambios morfológicos observados entre las muestras sintetizadas, se procedió a la caracterización de éstas por la técnica de FTIR.

#### 3.2.1. Interacciones CMC/CTAB.

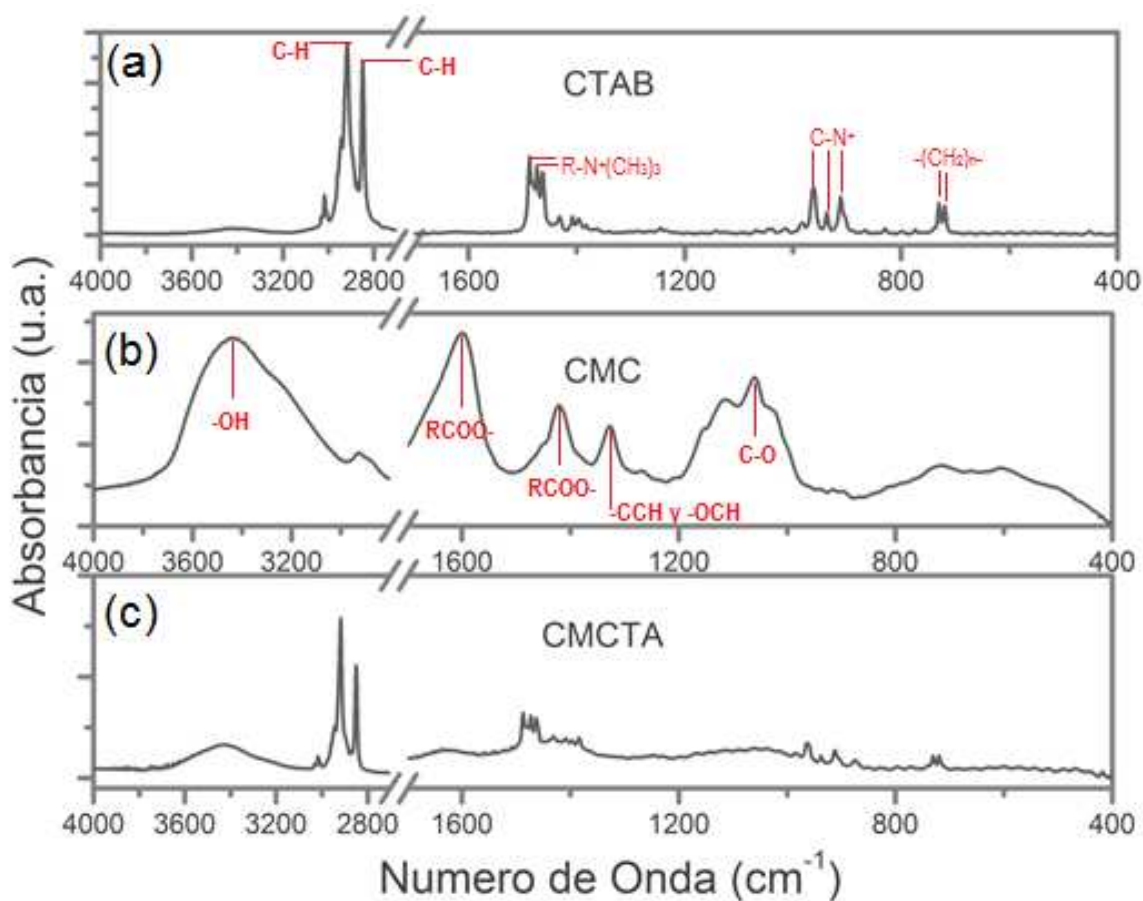
La Figura 29 muestra los espectros de FTIR de los reactivos CMC y CTAB empleados en esta investigación (puros). En esta figura también se muestra el espectro de FTIR obtenido de una disolución acuosa de ambos (CMCTA).

La Figura 29(a) muestra el espectro de infrarrojo obtenido del tenso-activo CTAB utilizado en esta investigación. De acuerdo a la literatura consultada, en este caso, las bandas observadas pueden ser asignadas de la siguiente manera [18, 66]: las bandas a 2918 y 2850 cm<sup>-1</sup> son debidas a los estiramientos simétrico y asimétrico, respectivamente, de enlaces C-H de los grupos CH<sub>2</sub> de la sección hidrofóbica de la cadena de CTAB; la banda a 1487 y 1431 cm<sup>-1</sup> se atribuye al estiramiento asimétrico y simétrico, respectivamente, de enlaces C-H del grupo funcional -CH<sub>3</sub> en la cabeza polar, [R-N<sup>+</sup>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], del tenso-activo; las bandas a 1473 y 1462 cm<sup>-1</sup> corresponden a la flexión tijera de grupos CH<sub>2</sub>; las bandas

observadas a 1244, 1068, 1045, 1038, 964, 937 y 912  $\text{cm}^{-1}$  corresponden a los modos de estiramiento del enlace  $\text{C-N}^+$ ; finalmente, las bandas a 730 y 719  $\text{cm}^{-1}$  son atribuidas a la flexión de balanceo de  $-(\text{CH}_2)_n-$  en la cadena del CTAB.

La Figura 29(b) muestra el espectro de FTIR obtenido de la CMC utilizada en este trabajo de investigación para la estabilización de SMON. De acuerdo a la literatura consultada, las bandas que son señaladas en este espectro pueden ser atribuidas a los siguientes fenómenos [10, 12, 13, 18, 66]: la banda a 3448  $\text{cm}^{-1}$  corresponde a los estiramientos simétrico y asimétrico de los grupos funcionales  $-\text{OH}$ ; la banda a 2925  $\text{cm}^{-1}$  se encuentra asociada al estiramiento asimétrico del enlace  $\text{C-H}$  de los grupos funcionales  $-\text{CH}_2\text{OH}$ ; las bandas 1601  $\text{cm}^{-1}$  y 1419  $\text{cm}^{-1}$  son atribuidas al estiramiento asimétrico y simétrico, respectivamente, de los radicales  $-\text{COO}^-$ ; la banda a 1328  $\text{cm}^{-1}$  se encuentra relacionada a las flexiones de  $-\text{CCH}$  y  $-\text{OCH}$ ; y finalmente, la banda a 1060  $\text{cm}^{-1}$  corresponde al estiramiento del enlace  $\text{C-O}$  en los grupos  $-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{COO}-$  y  $-\text{CH}_2\text{OH}$ .

En la Figura 29(c) se presenta el espectro de CMCTA, donde se identifica un desplazamiento hipsocrómico de la banda relacionada al estiramiento asimétrico de los grupos carboxilo ( $\text{RCOO}^-$ ), de 1600 a  $\sim 1630 \text{ cm}^{-1}$ , con respecto a la posición de esta banda en el espectro de la CMC pura; así como la desaparición de la banda en 1421  $\text{cm}^{-1}$ , asignada al estiramiento simétrico de este grupo funcional.



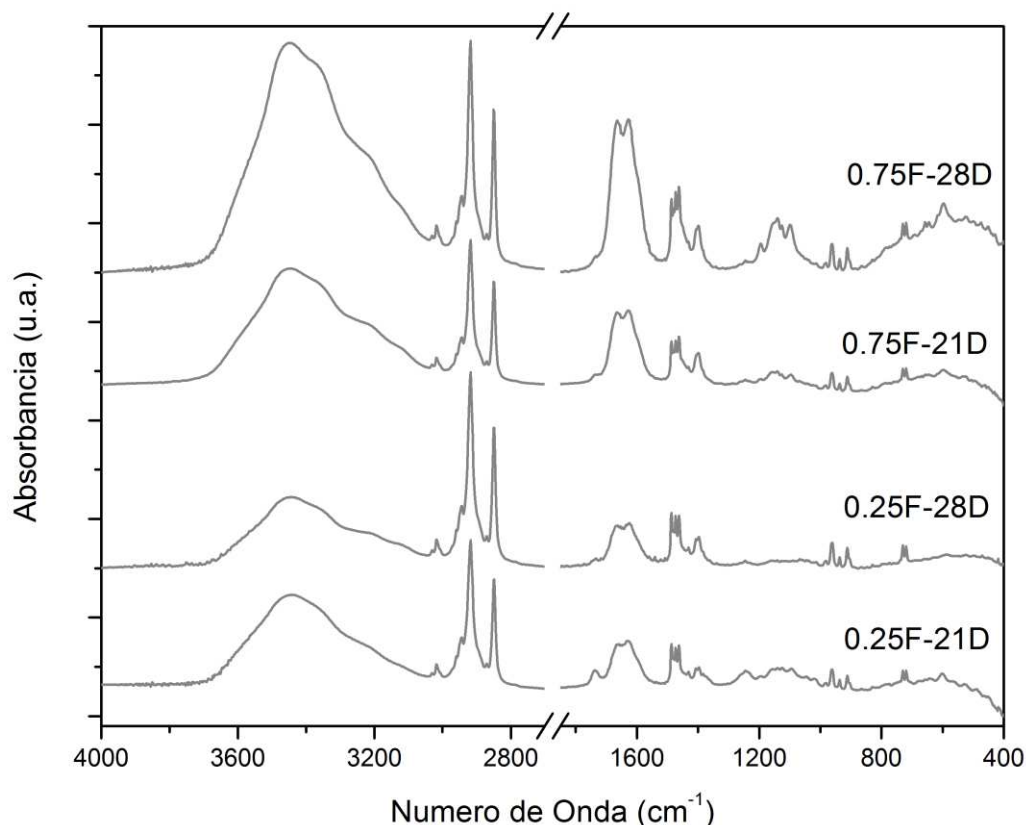
**Figura 29.** Espectro de FTIR obtenido de arriba hacia abajo, tenso-activo CTAB, biopolímero CMC y de una dilución CMCTA.

### 3.2.2. Interacciones CMC/CTAB/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$

La Figura 30 muestra los espectros de FTIR de las muestras CMC/CTAB/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . En estos espectros se observa que la banda relacionada al estiramiento asimétrico de  $\text{RCOO}^-$  se desdobla en dos, en  $\sim 1662$  y  $\sim 1628 \text{ cm}^{-1}$ . Además presenta un progresivo corrimiento batocrómico como función del incremento en peso de las SMON. La banda relacionada al estiramiento simétrico de este grupo funcional también denota un corrimiento batocrómico hacia  $\sim 1400 \text{ cm}^{-1}$ , como resultado de dicho incremento. En estos espectros también se aprecia la desaparición de la banda a  $1327 \text{ cm}^{-1}$ , relacionada a la vibración de flexión de enlaces  $-\text{CCH}$  y  $\text{O}-\text{CH}$ , así como también la desaparición de las bandas a  $1115$  y  $1060 \text{ cm}^{-1}$ , asignadas a la vibración del estiramiento de enlaces  $\text{C}-\text{O}$  y  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ , respectivamente,



en los grupos funcionales carboximetilos ( $\text{RCH}_2\text{OCOO}^-$ ). La asignación de las bandas observadas en estos espectros se encuentra detallada en la Tabla IV.



**Figura 30.** Espectro de FTIR obtenido de las composiciones CMC/CTAB/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

Además, en los espectros de las muestras CMC/CTAB/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (véase figura 30) y de CMCTA [véase figura 30(c)] se observan bandas en la región de las vibraciones simétricas y asimétricas de  $\text{CH}_2$  ( $3000$  a  $2800\text{ cm}^{-1}$ ), atribuibles al CTAB, así como también a  $1487$  y  $1431\text{ cm}^{-1}$ , asignadas al estiramiento asimétrico y simétrico, respectivamente, del metilo en la cabeza polar de las moléculas de CTAB [ $\text{R-N}^+(\text{CH}_3)_3$ ]. También se aprecian bandas a  $1473$  y  $1463\text{ cm}^{-1}$ , relacionadas a la vibración tipo tijera de  $\text{CH}_2$ , y bandas a  $731\text{ cm}^{-1}$  y  $719\text{ cm}^{-1}$ , atribuibles a la vibración de balanceo del metileno en cadena ( $-\text{CH}_2-$ )<sub>n</sub>. Estas bandas no presentan corrimientos significativos con respecto a su posición en el espectro de CTAB puro, sin embargo, es notable que las bandas a  $1396$  y  $1383\text{ cm}^{-1}$ , asignadas a la vibración tijera de  $\text{CH}_2$ , así como las de las bandas asociadas a las vibraciones del enlace  $\text{C-N}^+$ , a  $1244$ ,  $1068$ ,  $1038$ ,  $1013$ ,  $982$ ,  $960$ ,  $937$ ,  $912$  y  $830\text{ cm}^{-1}$ , presentan corrimientos o desaparecen en los espectros de las muestras CMC/CTAB/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

**Tabla IV.** Asignación de bandas observadas en las composiciones CMC/CTAB/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

Bandas (cm <sup>-1</sup> )						Asignación
CMC	CTAB	0.25F 21D	0.25F 28D	0.75F 21D	0.75F 28D	
3433	-	3446	3445	3451	3451	OH- vibración
2924	-	3017 2920	3014 2920	3014 2920	3014 2920	H-C-H estiramiento asimétrico
-	2918, 2848	2944, 2849	2944, 2849	2944 2914, 2849	2944, 2849	-CH <sub>2</sub> estiramiento asimétrico y simétrico
1601 , 1419	-	1663 1628	1663 1628 1414	1663, 1628, 1397	1663, 1628, 1397	-COO estiramiento asimétrico y simétrico
-	1487, 1431	1486	1486 1432	1486	1486	-C-H de N <sup>+</sup> -CH <sub>3</sub> estiramiento asimétrico y simétrico
-	1473, 1462	1474 1462	1474 1462	1474 1462	1474 1462	-CH <sub>2</sub> flexión tijera
1329	-		1397, 1324	-	1397	-C-CH y O-CH flexión
-	1244, 1068, 1045, 1038, 964, 937, 912, 829	1244 1138, 961, 937, 913,	1244, 961, 937, 913	984, 961, 937, 913	1244, 1197, 961, 913	-C-N <sup>+</sup> estiramiento
1115	-	1115	-	1155	1138	C-O-C estiramiento
1061	-	1061	-	1096	1096	C-O estiramiento
-	730, 719	730, 719	730,719	730, 719	730, 719	[-CH <sub>2</sub> -] <sub>n</sub> flexión balanceo en cadena
-	-	601	-	601	595, 518	M-O estiramiento (M=Metal)

De las características observadas en los espectros de FTIR de las muestras CMC/CTAB/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> y CMCTA, también detalladas en la Tabla IV, es posible argumentar que el corrimiento o desaparición de las bandas relacionadas a las vibraciones de los

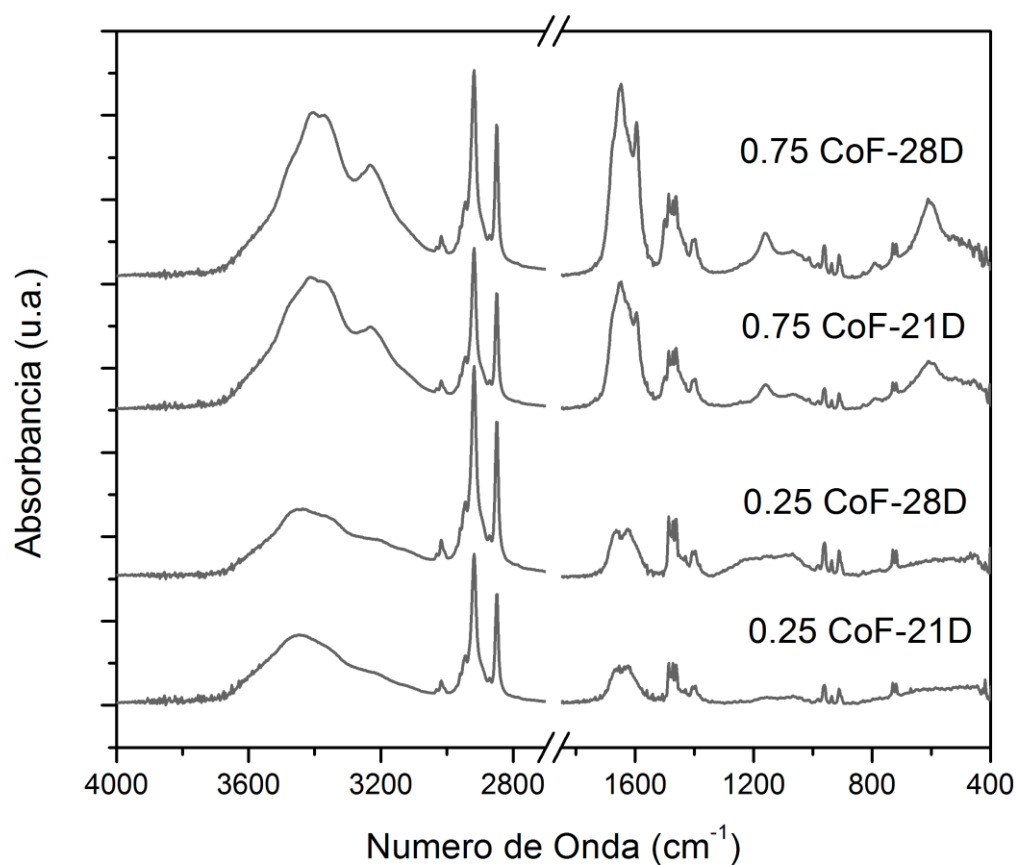
grupos funcionales  $\text{RCH}_2\text{OCOO}^-$ , así como aquellas asignadas a las vibraciones de enlace  $\text{C-N}^+$ , sugieren la formación de complejos de coordinación entre las moléculas de CMC y CTAB [67-69]. Además, el desdoblamiento de la banda asociada al estiramiento asimétrico en  $\text{RCOO}^-$ , y el corrimiento batocrómico de la banda asignada a su estiramiento simétrico, en los espectros de las muestras CMC/CTAB/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , sugiere la adsorción de las cadenas de CMC en la superficie de las SMON [12, 13, 70]. Como se indicó anteriormente, el espectro de CMCTA no muestra el desdoblamiento de la banda asociada al estiramiento asimétrico en  $\text{RCOO}^-$ , aunque si denota un corrimiento hipsocrómico de dicha banda. Por lo tanto, es seguro afirmar que existe una competencia entre las moléculas de CTAB y las SMON por ocupar los sitios intermoleculares cercanos a los grupos funcionales  $\text{RCH}_2\text{OCOO}^-$  de la CMC. Más aún, la presencia del doblete en  $731\text{ cm}^{-1}$  y  $719\text{ cm}^{-1}$ , asignado a la vibración de balanceo de metilos en cadena,  $(-\text{CH}_2-)_n$ , en los espectros de las muestras CMC/CTAB/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , así como el progresivo desplazamiento batocrómico de la banda relacionada a la vibración tijera de  $\text{CH}_2$ , de  $1383$  a  $1360\text{ cm}^{-1}$ , como función del incremento en peso de SMON [véase figura 33], sugieren la formación de un arreglo compacto de cadenas de CTAB que pudieran estar rodeando a las SMON [21-23]. En consecuencia, el desplazamiento o desaparición de las bandas relacionadas a las vibraciones de enlace  $\text{C-N}^+$  podría también atribuirse al “decorado” de las SMON con moléculas de CTAB [21].

### 3.2.3. Interacciones CMC/CTAB/ $\text{CoFe}_2\text{O}_4$

La Figura 31 muestra los espectros obtenidos de las diferentes composiciones de CMC/CTAB/ $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . De manera análoga a lo antes descrito, en estos espectros se observan corrimientos batocrómicos o desaparición de bandas correspondientes a vibraciones de los grupos  $\text{RCH}_2\text{OCOO}^-$  y  $\text{RCOO}^-$  de la CMC; de los grupos  $\text{R-N}^+(\text{CH}_3)_3$  y  $\text{C-N}^+$  del CTAB; así como también de las bandas relativas a los enlaces M-O.

Además, como se observa en la figura 31 y se reporta en la Tabla V, a medida que el contenido en peso de SMON en las muestras se incrementa, la banda relacionada a los estiramientos simétrico y asimétrico de los grupos funcionales  $-\text{OH}$  de la CMC se desdobra en dos. Esto sugiere que, en este caso, tales grupos funcionales también participan en la estabilización de SMON en esas muestras [12]. Sin embargo, como se encuentra reportado en la literatura [18, 19, 71, 72], el tamaño de las SMON está

restringido por el tamaño de los sitios intermoleculares de la CMC, en los que las nanopartículas nuclean y crecen. El tamaño de los sitios intermoleculares en la CMC podría cambiar como resultado de la hidratación del polímero [71, 72]. Este fenómeno se produce debido a la adsorción de moléculas de agua en los grupos hidrófilos de la CMC ( $\text{RCH}_2\text{OCOO}^-$ ). Considerando que las SMON son estabilizadas en sitios próximos a grupos funcionales  $\text{RCH}_2\text{OCOO}^-$ , un incremento en el tamaño de estos sitios intermoleculares aumentará el tamaño de las nanopartículas. La explicación antes mencionada parece contraria a los resultados obtenidos respecto a la distribución de tamaño de partícula de las muestras 0.25CoF-21D y 0.25CoF-28D. Esto podría relacionarse a que en dichas muestras, solo los grupos  $\text{RCH}_2\text{OCOO}^-$  participan en la estabilización de las SMON (véase figura 31); mientras que en las muestras con mayor contenido en peso de SMON existe también una contribución de los grupos funcionales  $-\text{OH}$  de la CMC.



**Figura 31.** Espectro de FTIR obtenido de las composiciones CMC/CTAB/ $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ .

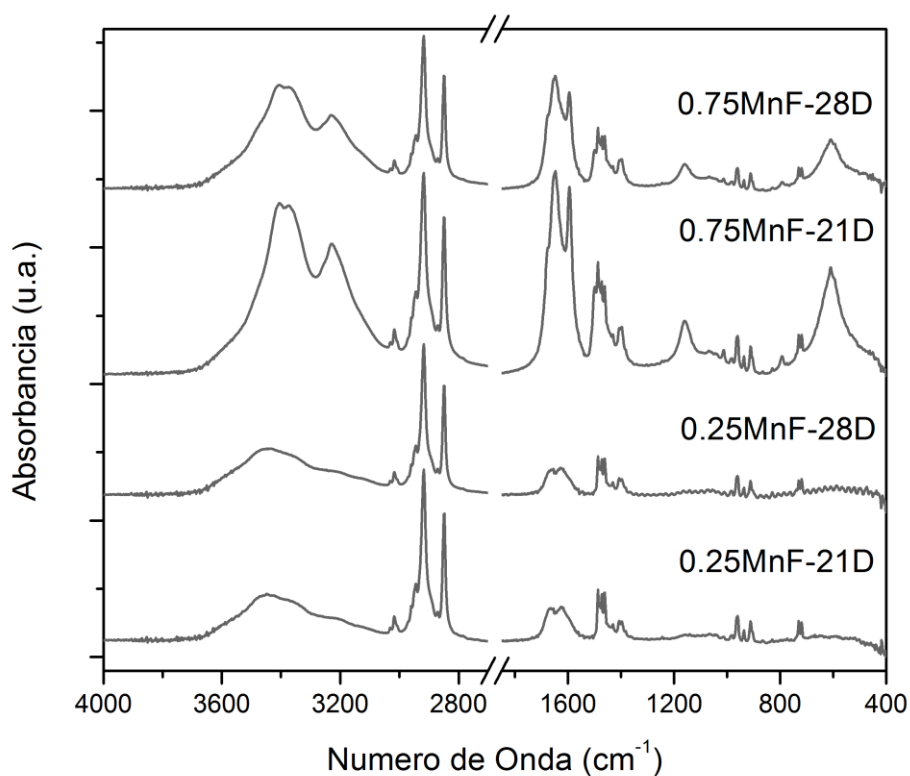
Siguiendo este razonamiento, es posible argumentar que a medida que aumenta el tiempo de hidratación, más moléculas de agua se adsorben en los grupos  $\text{RCH}_2\text{OCOO}^-$ , por lo tanto existe un incremento en los sitios intermoleculares disponibles para la nucleación y crecimiento de SMON. Estos sitios podrían ser lo suficientemente grandes para albergar tanto moléculas de CTAB como SMON. Teniendo en cuenta que la afinidad entre cationes metálicos y grupos  $\text{RCH}_2\text{OCOO}^-$  podría superar a la existente entre estos grupos funcionales y la cabeza polar del CTAB; es seguro decir que los sitios intermoleculares cercanos a los grupos carboximetilos serán ocupados por SMON [18]. Esto podría explicar el incremento en el tamaño de los templates CMC/CTAB como una función del incremento del tiempo de hidratación de la CMC, así como el incremento en la densidad de SMON embebidas en los templates. Más aún, este resultado es también congruente con los cambios morfológicos observados en las nanoestructuras híbridas CMC/CTAB/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

**Tabla V.** Asignación de bandas observadas en las composiciones CMC/CTAB/ $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ .

Bandas ( $\text{cm}^{-1}$ )						Asignación
CMC	CTAB	0.25CoF 21D	0.25CoF 28D	0.75CoF 21D	0.75CoF 28D	
3433	-	3450	3453	3414 3229	3407 3377 3232	OH- vibración
2924	-	3015 2916	3015 2918	3013 2918	3014 2917	H-C-H estiramiento asimétrico
-	2918, 2848	2942, 2849	2945, 2851	2948 2852	2947, 2850	-CH <sub>2</sub> estiramiento asimétrico y simétrico
1601 1419	-	1666 1624 1400	1665 1628 1409	1650, 1596, 1399	1646, 1598, 1397	-COO estiramiento asimétrico y simétrico
-	1487, 1431	1489	1489 1434	1488	1489	-C-H de $\text{N}^+\text{-CH}_3$ estiramiento asimétrico y simétrico
-	1473, 1462	1473 1460	1474 1464	1476 1464	1471 1462	-CH <sub>2</sub> flexión tijera

1329	-	-	-	-	-	-C-CH y O-CH flexión
	1244, 1068, 1045, 1038, 964, 937, 912, 829	966, 940, 913,	959, 935, 911	980, 962, 938, 914	1017, 963, 938 914	-C-N <sup>+</sup> estiramiento
1115	-	-	-	1160	1162	C-O-C estiramiento
1061	-	-	-	1064	1066	C-O estiramiento
-	730, 719	729, 716	728, 719	729, 717	733, 721	[-CH <sub>2</sub> -] <sub>n</sub> flexión balanceo en cadena
-	-	670	455	609	612	M-O estiramiento (M=Metal)

### 3.2.4. Interacciones CMC/CTAB/MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>



**Figura 32.** Espectro de FTIR obtenido de las composiciones CMC/CTAB/MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

**Tabla VI.** Asignación de bandas observadas en las composiciones CMC/CTAB/MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

<b>Bandas (cm<sup>-1</sup>)</b>						<b>Asignación</b>
<b>CMC</b>	<b>CTAB</b>	<b>0.25MnF 21D</b>	<b>0.25MnF 28D</b>	<b>0.75MnF 21D</b>	<b>0.75MnF 28D</b>	
3433	-	3440	3438	3406 3371 3227	3408 3373 3228	OH- vibración
2924	-	3017 2915	3014 2916	3013 2915	3019 2920	H-C-H estiramiento asimétrico
-	2918, 2848	2945, 2850	2945, 2852	2944 2852	2943, 2850	-CH <sub>2</sub> estiramiento asimétrico y simétrico
1601 1419	-	1664 1628 1407	1664 1629 1409	1646, 1594, 1398	1648, 1596, 1397	-COO estiramiento asimétrico y simétrico
-	1487, 1431	1485 1473	1484 1434	1485	1486	-C-H de N <sup>+</sup> -CH <sub>3</sub> estiramiento asimétrico y simétrico
-	1473, 1462	1461	1472 1461	1473 1462	1474 1463	-CH <sub>2</sub> flexión tijera
1329	-	-	1397	-	1398	-C-CH y O-CH flexión
-	1244, 1068, 1045, 1038, 964, 937, 912, 829	984, 966, 936, 913,	986 962, 939, 910	1012, 983, 960, 937, 913, 792	1015, 981 963, 940, 911, 795	-C-N <sup>+</sup> estiramiento
1115	-	-	-	1162	1168	C-O-C estiramiento
1061	-	1068	-	1069	1068	C-O estiramiento
-	730, 719	734, 722	730, 719	729, 717	731, 719	[-CH <sub>2</sub> -] <sub>n</sub> flexión balanceo en cadena
-	-	591	475	608	609	M-O estiramiento (M=Metal)

La Figura 32 muestra los espectros obtenidos de las muestras CMC/CTAB/MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. De manera similar a lo descrito en las secciones anteriores, en estos espectros se observan corrimientos batocrómicos o desaparición de bandas correspondientes a vibraciones de los grupos RCH<sub>2</sub>OCOO<sup>-</sup> y RCOO<sup>-</sup> de la CMC, y de los grupos R-N<sup>+</sup>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> y C-N<sup>+</sup> del CTAB, así como también la presencia de bandas relativas a los enlaces M-O. Asimismo, como para las composiciones CMC/CTAB/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, en las muestras de ferrita de

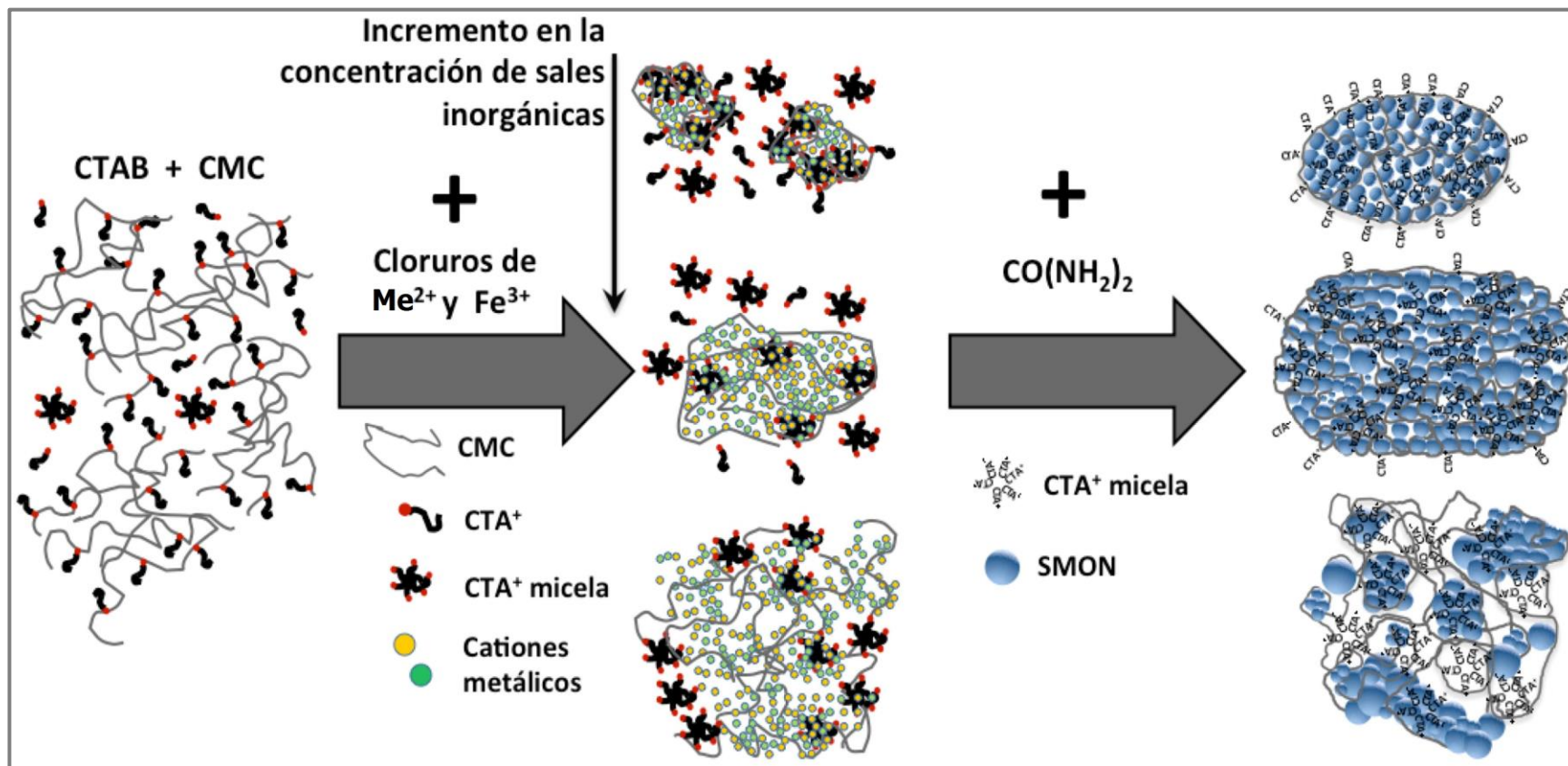
manganeso con mayor contenido en peso (0.75MnF-21D y 0.75MnF-28D) se observa un desdoblamiento de la banda correspondiente a la vibración de enlace de los grupos funcionales –OH, lo cual supondría que tales grupos participan en la estabilización de SMON y/o en el caso de la muestra 0.75MnF-28D estabilización de SMON y nanobarras de ferrita de manganeso (véase Tabla VI).

Como se mencionó anteriormente y como se reportó en la literatura [18, 19], la síntesis de los materiales híbridos magnéticos (HNM) descritos en esta contribución, es posible debido al uso de templates de complejos de coordinación CMC/CTAB como agentes estabilizadores de SMON; y la morfología y tamaño de los templates CMC/CTAB depende de la relación en peso CTAB:SMON utilizada en la síntesis de HNM. Además, las variaciones en la morfología y tamaño de los templates se deben a la competencia que existe entre las moléculas de CTAB y las SMON para ocupar los sitios intermoleculares cercanos a los grupos funcionales ( $\text{RCH}_2\text{OCOO}^-$ ) de la CMC.

### **3.2.5. Mecanismo de formación de nanoestructuras híbridas CMC/CTAB/MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>**

En base a la evidencia experimental obtenida y a la literatura consultada, se sugiere que la síntesis de los materiales híbridos nanoestructurados CMC/CTAB/MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ocurre de manera general como sigue [9, 14, 15]. El carácter polielectrolítico de la CMC hace posible la formación de complejos de coordinación con moléculas de surfactantes catiónicos como el CTAB. Esto ocurre a cierta concentración, conocida como concentración de agregación crítica (cac, por sus siglas en inglés), que, al igual que la concentración crítica micelar (cmc, por sus siglas en inglés), es dependiente de la temperatura. A una concentración por encima de la cac, grupos aniónicos, como los grupos carboxilo ( $-\text{COO}^-$ ) en la CMC, están saturados y las moléculas de surfactante catiónico ya no son capaces de unirse a las moléculas de polielectrolito; lo que permite la formación de micelas de surfactante catiónico en el medio acuoso. Estas micelas pueden adsorberse en las moléculas de polielectrolito, y formar agregados de cadenas de polielectrolito en micelas adsorbidas. Esto conduce a la formación de los templates de CMC/CTAB. Lo anterior se ilustra en la Figura 33, donde se muestra la formación de complejos CMC + CTAB, y subsecuentemente la formación de templates CMC/CTAB.





**Figura 33.** Representación esquemática del mecanismo propuesto para la síntesis de las muestras CMC/CTAB/MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Además, la CMC es capaz de formar complejos de coordinación con cationes metálicos, lo cual ocurre debido a un desplazamiento y reemplazo del catión  $\text{Na}^+$  [8, 10]. La adición de cationes metálicos, desde sales inorgánicas, a disoluciones acuosas de CMC + CTAB reduce la atracción electrostática entre los radicales  $-\text{COO}^-$  de la CMC y los grupos funcionales en la cabeza polar del surfactante catiónico ( $\text{CTA}^+$ ), debido a una interacción competitiva por ocupar los sitios intermoleculares cercanos a los radicales aniónicos de la CMC [9].

Este fenómeno conduce a una reducción en cantidad de moléculas de CTAB que pueden formar complejos con las cadenas de CMC, conforme la concentración de sales inorgánicas aumenta. Por lo tanto, el grado de interacción entre especies de carga opuesta para la formación de templates de CMC/CTAB es inversamente proporcional a la concentración de sales inorgánicas añadidas al sistema [9, 15]. Esto se ilustra en la Figura 33, donde la formación de templates CMC/CTAB se inhibe cuando las sales inorgánicas son añadidas y su concentración aumenta progresivamente para la síntesis de las muestras.

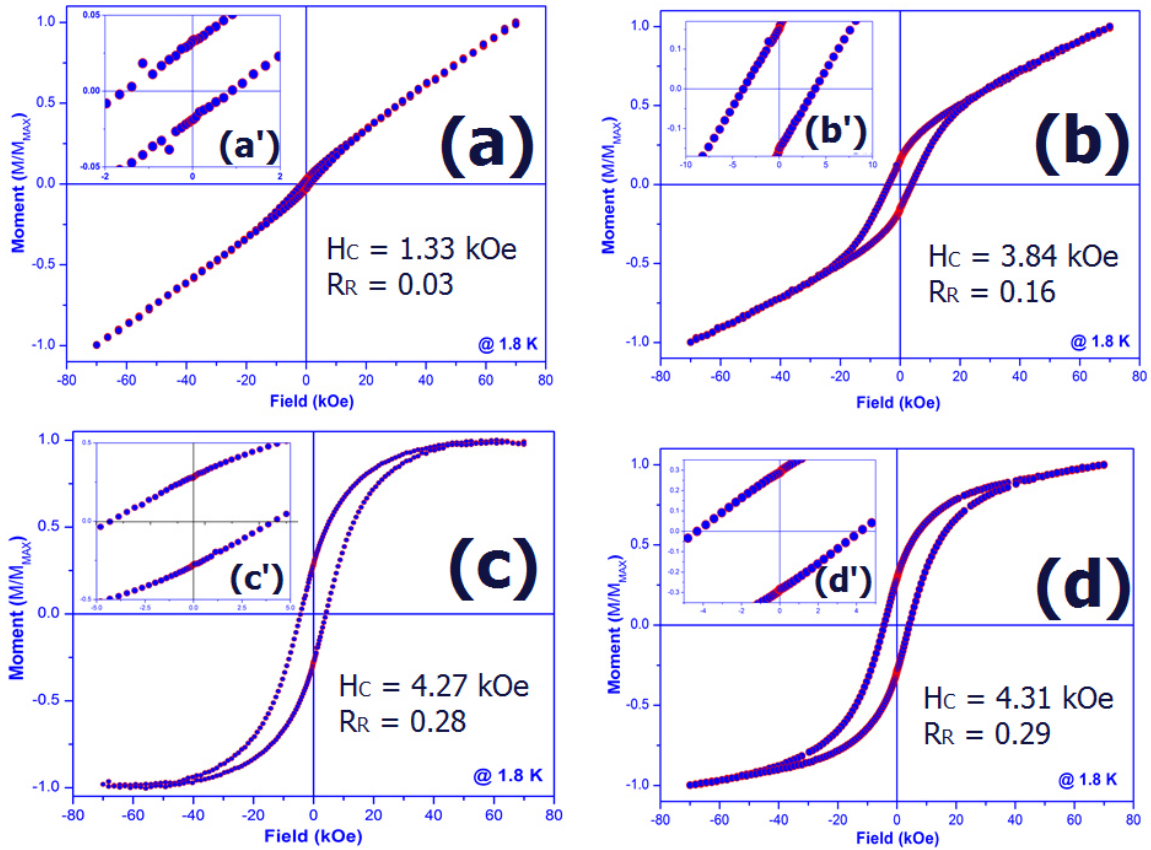
En cierta concentración de sales inorgánicas añadidas a la disolución CMC + CTAB, la presencia de cationes metálicos afecta el tamaño de los templates CMC/CTAB [9, 15]. Esto sugiere que, a medida que la reacción propuesta tiene lugar, la interacción entre  $\text{CTA}^+$  y los radicales  $\text{COO}^-$  es superada por la afinidad entre estos últimos y los cationes metálicos; lo que permite, en ciertas relaciones en peso CTAB:SMON, la formación de templates CMC/CTAB de morfología ovoide, donde las SMON pueden nuclear y crecer. Además, como fue discutido en esta sección, la probable interacción entre  $\text{CTA}^+$  y la superficie de las SMON podría inhibir la interacción de estos últimos y las cadenas de CMC. Esto explica la variación en la morfología, tamaño y distribución de las SMON como función del incremento en la concentración de sales inorgánicas en el medio de reacción. Esto se ilustra en la Figura 33, donde la morfología y distribución de las SMON cambia en función a la relación CTAB:SMON usada para la síntesis de los materiales híbridos.

Considerando los cambios en las características morfológicas de los materiales híbridos nanoestructurados CMC/CTAB/ $\text{MFe}_2\text{O}_4$  y el posible impacto en su respuesta magnética, a continuación se presentan los resultados obtenidos de la evaluación de sus propiedades magnéticas estáticas.

### 3.3 Propiedades Magnéticas Estáticas

#### 3.3.1. Propiedades Magnéticas Estáticas de las composiciones CMC/CTAB/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

La figura 34 muestra las curvas  $M(H)$ , obtenidas de las muestras 0.25F-21D, 0.25F-28D, 0.75F-21D y 0.75F-28D, a una temperatura de 1.8 K. Estas curvas fueron normalizadas a la magnetización máxima ( $M_{\max}$ ) en cada caso. Como se aprecia en estas curvas, todas las muestras exhiben características histeréticas que concuerdan con las esperadas para un ferromagneto, tales como una coercitividad ( $H_C$ ) de 1.33 kOe, para la muestra 0.25F-21D;  $H_C = 3.84$  kOe, para la muestra 0.25F-28D;  $H_C = 4.27$  kOe, para la muestra 0.75F-21D y  $H_C = 4.31$  kOe para la muestra 0.75F-28D; y una razón de remanencia ( $R_R$ ) de 0.03, 0.16, 0.28 y 0.29 para las muestras 0.25F-21D, 0.25F-28D, 0.75F-21D y 0.75F-28D respectivamente. La  $R_R$  de estas muestras es menor a la esperada para nanopartículas magnéticas no interactuantes con anisotropía uniaxial ( $R_R = 0.5$ ), y mucho menor a la esperada para nanopartículas con anisotropía cúbica ( $R_R = 0.8$ ), como la reportada para cristales de óxidos espinela [35, 73-75]. El reducido valor de  $R_R$  en estas muestras, así como la evidente ausencia de saturación, incluso a un campo magnético de 70 kOe, puede atribuirse a su alta relación superficie/volumen [32, 76-80]. Ya que esta relación es más grande cuanto menor sea el tamaño de partícula, la tendencia observada en el valor de  $R_R$  es congruente con la distribución de tamaño obtenida para las SMON (véase figura 11).

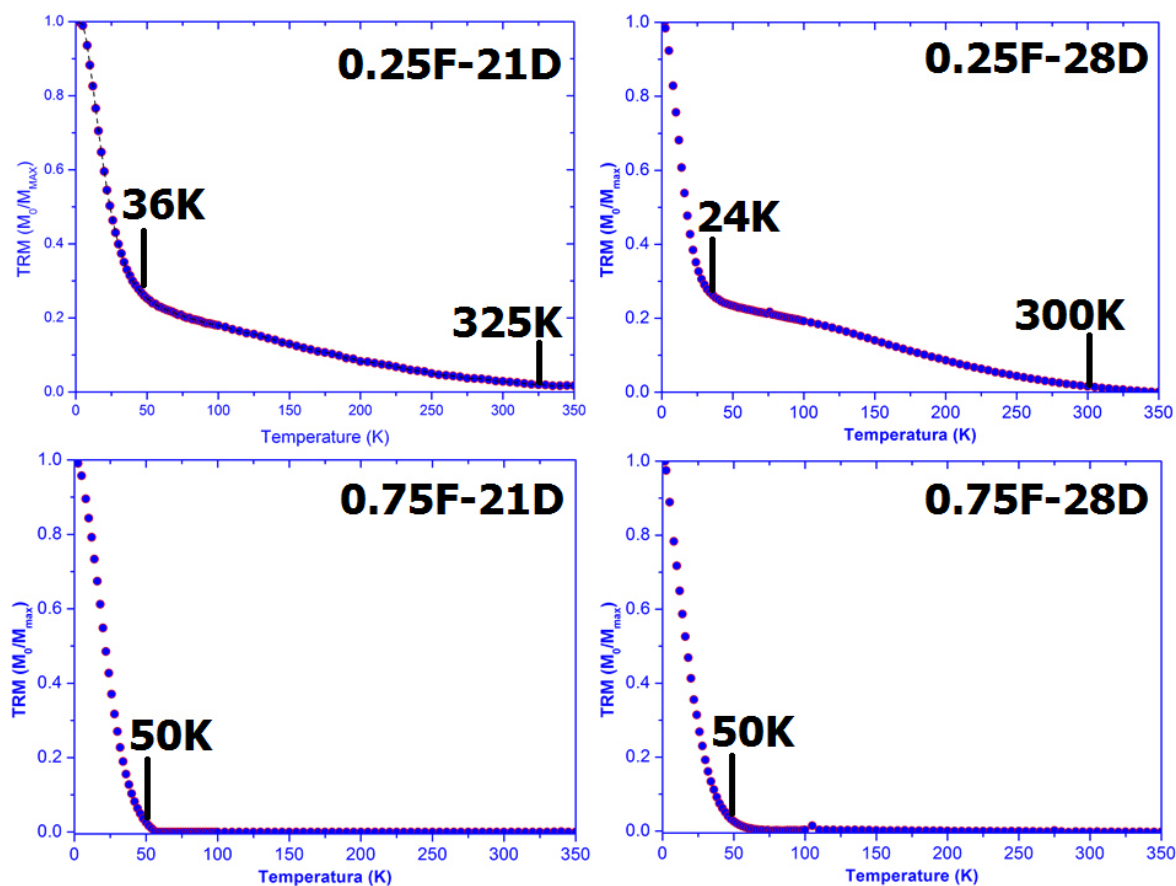


**Figura 34.** Curvas M(H) obtenidas a 1.8 K de las muestras: (a) 0.25F-21D, (b) 0.25F-28D, (c) 0.75F-21D y (d) 0.75F-28D. Los insertos muestran un acercamiento a la parte central de las curvas.

Como se puede apreciar en la figura 34, la H<sub>C</sub> es mayor para las muestras en que se observaron arreglos más densos de SMON en los templetes de CMC/CTAB, así como en las muestras con un mayor tamaño en los templetes.

Esta tendencia se puede explicar de la siguiente manera. Se ha reportado que en sistemas de nanopartículas, las interacciones de corto alcance suelen ser de naturaleza magnetizante, que restringen la reorientación del momento magnético de las nanopartículas a una respuesta cooperativa [81-83]. Este tipo de interacción se da en sistemas en que las nanopartículas que no están contacto. Esta interacción incrementa sustancialmente la magnitud de la energía magnética requerida para reorientar el momento magnético de las nanopartículas, en virtud de que debe superar la energía asociada a su interacción. Esta energía de interacción es tan grande como la cantidad de momentos magnéticos sujetos a una respuesta cooperativa. Como se observa en las imágenes de TEM de las muestras 0.25F-21D, 0.25F-28D, 0.75F-21D y 0.75F-28D (véase

figuras 5 a 10), las SMON forman un arreglo denso que se encuentra estabilizado en los templates CMC/CTAB. En consecuencia, es razonable pensar que cuanto más compacto sea este arreglo, más alta será la energía a superar con el campo magnético aplicado. Ya que la  $H_C$  está relacionada a la energía magnética requerida para reorientar los momentos magnéticos de un material (para desmagnetizarlo), por lo tanto, el incremento en la densidad de SMON en los templates orgánicos conducirá a un incremento en la  $H_C$  de la muestra.



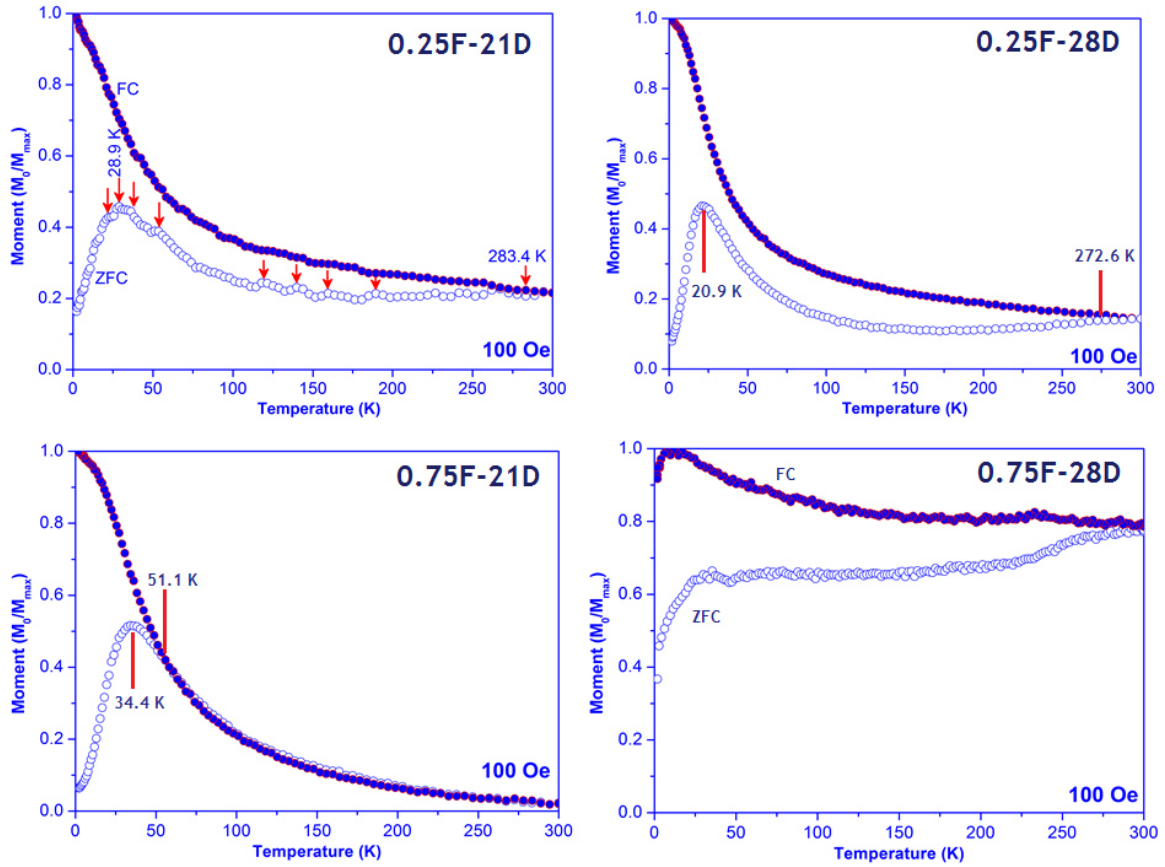
**Figura 35.** Curvas TRM que muestran la evolución de la  $M_R$  en función de la temperatura para cada una de las muestras indicadas.

La figura 35 muestra las curvas TRM obtenidas de las muestras CMC/CTAB/ $Fe_3O_4$ . Estas curvas están normalizadas a la  $M_R$  obtenida a 1.8 K en cada caso. Los puntos de estas curvas representan el cambio en la remanencia relacionada al campo magnético de saturación ( $H_{sat}$ ), como función del incremento en la temperatura. No obstante, es

importante recordar que ninguna de las muestras CMC/CTAB/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  se satura (véase figura 36). Para medir estas curvas, entonces, se usó un campo para el cual da inicio la histéresis de la curva  $M(H)$  a 1.8 K de cada muestra; ya que a partir de este campo la magnetización de las muestras comienza a ser irreversible [81, 82]. Este campo fue cercano a 30 kOe en todas las muestras, por lo cual para la medición de las curvas TRM se usó un  $H_{\text{sat}} = 30$  kOe.

Como se observa en la figura 35, en todos los casos, la magnitud de la  $M_R$  decae a medida que la temperatura aumenta, lo cual es congruente con el paso de las SMON al régimen superamagnético. Asimismo, es evidente que la  $M_R$  decae a cero a temperaturas de 300 K, 325 K y 50 K para las muestras 0.25F-21D, 0.25F-28D, 0.75F-21D y 28D, respectivamente. Las muestras que denotan la mayor rapidez en el decaimiento de la  $M_R$  son las que tienen un mayor contenido en peso de SMON, 0.75F-21D y 0.75F-28D.

Además, como se observa en la figura 35, las curvas TRM de las muestras con menor contenido en peso de SMON, 0.25F-21D y 0.25F-28D, muestran una inflexión en aproximadamente 36 K y 24 K, respectivamente, luego de la cual la  $M_R$  decae más lentamente. Este cambio en la tasa de decaimiento se asocia a la existencia de procesos de “desbloqueo” de las SMON, que ocurren a diferentes temperaturas [18, 84]. Como se ha reportado en la literatura, este fenómeno se relaciona a distribuciones amplias en el tamaño de partícula, o a la interacción entre partículas en sistemas con distribuciones de tamaño estrechas [81, 82]. Como lo muestra la figura 11, la distribución de tamaño de las SMON es, para estas muestras, relativamente estrecha e igual ( $\sigma = 1.3 / 1.4$  nm). Este hecho apoya la idea de que la forma en que la  $M_R$  decae en la temperatura es dependiente de la manera en que interactúan (magnetizante o desmagnetizante) las SMON en los templates CMC/CTAB [19].



**Figura 36.** Curvas ZFC (círculos huecos) y FC (círculos solidos) de  $M(T)$ , obtenidas a un campo magnético constante de 100 Oe de las muestras indicada en cada gráfico.

La Figura 36 muestra las curvas  $M(T)$  obtenidas de las muestras de material híbrido basados en SMON de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , en esta figura, la  $T_B$  para las muestras es de 28.9 K, 20.9 K y de 34.4 K para las muestras 0.25F-21D, 0.25F-28D y 0.75F-21D, respectivamente. Además, se observa que la curva ZFC de la muestra 0.25F-21D denota máximos locales a diferentes temperaturas (indicados en el gráfico), y que en la curva ZFC de la muestra 0.25F-28D se aprecia que la magnitud de su magnetización tiende a incrementarse a temperaturas por encima de 100 K. Siguiendo el razonamiento planteado en el párrafo anterior, estos máximos locales se pueden atribuir a procesos de “desbloqueo” de diferentes poblaciones de SMON estabilizadas en los templetes CMC/CTAB.

En la figura 36 también se observa que la curva ZFC de la muestra 0.75F-21D denota un ancho significativo (con respecto a las curvas ZFC de las otras muestras), aunque no máximos locales atribuibles a distintos procesos de desbloqueo. Como se ha reportado en

la literatura, el ancho en la curva ZFC puede atribuirse al ancho de la distribución de barreras energéticas por encima de las cuales ocurre la reorientación de los momentos magnéticos de nanopartículas [81, 82]. El ancho de esta distribución se relaciona a la distribución de tamaño de partícula, en sistemas no interactuantes; o la manera en que los momentos magnéticos “cooperan” para reorientarse, en sistemas interactuantes. Asumiendo, como ya se indicó, que la distribución de tamaños de partícula entre las muestras CMC/CTAB/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  es similar (véase figura 11), es posible aceptar que el ancho de la curva ZFC de la muestra 0.75F-21D se relaciona a una distribución amplia de barreras energéticas, sobre la que las SMON se relajan de manera cooperativa.

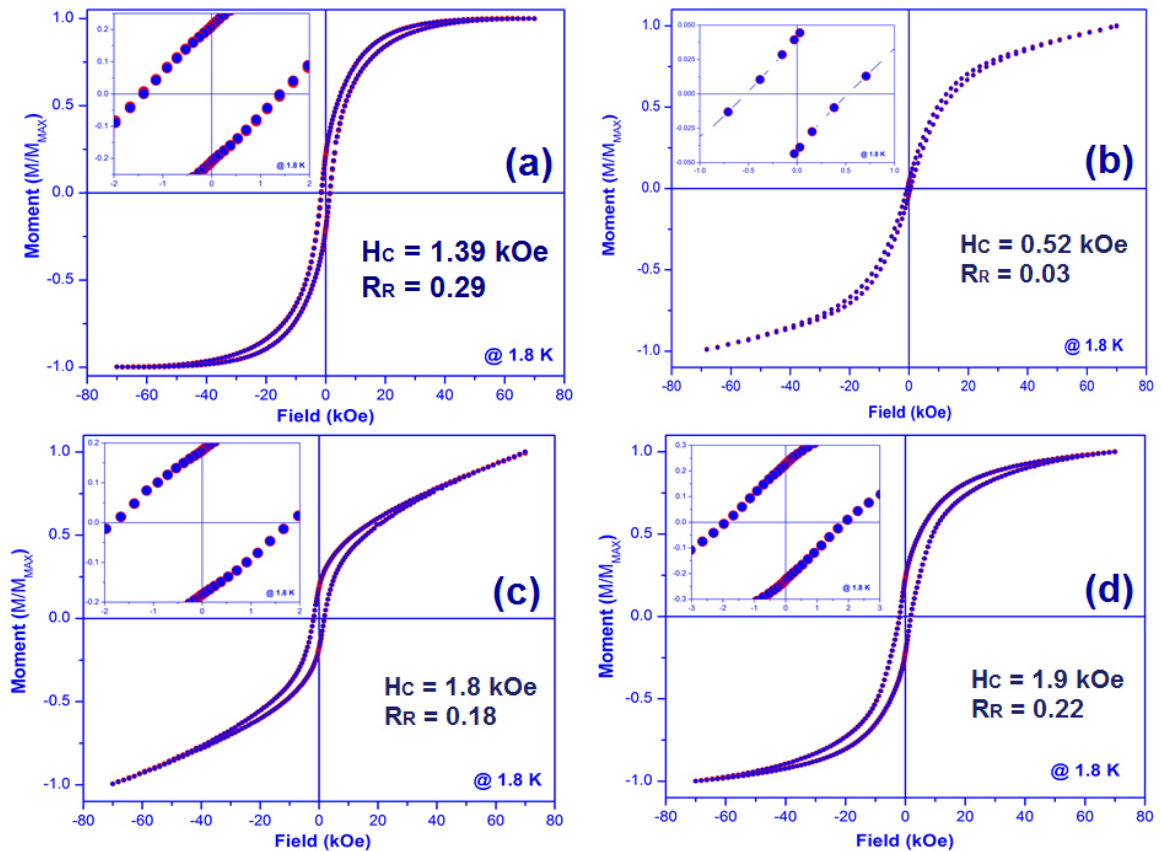
A diferencia de las curvas ZFC de las muestras anteriores, la curva ZFC correspondiente a la muestra 0.75F-28D no muestra un decaimiento en la magnetización, ni alguna temperatura que se pudiera considerar como  $T_B$ . Esto podría relacionarse a la existencia de interacciones de diferentes tipos (dipolares, RKKY, etc.) entre los momentos magnéticos de las nanopartículas. Además, podría suponerse la existencia de interacciones dipolares de largo alcance entre grupos de clústeres, que inducen un orden de tipo ferromagnético denominado superferromagnetismo [85]. El superferromagnetismo ocurre principalmente en sistemas de nanopartículas dispersas en matrices diamagnéticas, como el reportado por Barthem et al., en el cual se “electrodepositaron” clústeres de Fe en una matriz de Cu [85]; y el reportado por Akdogan et al., en donde se utiliza una matriz de carbono para la dispersión de clústeres de nanopartículas  $\text{SmCo}_5$  [86].

Como lo muestra la figura 36, la curva FC de las muestras denota una marcada irreversibilidad con respecto a la curva ZFC. La temperatura a la que ocurre esta irreversibilidad es de 283.4 K, 272.6 K, 51.1 K y 276K para las muestras 0.25F-21D, 0.25F-28D, 0.75F-21D y 0.75F-28D, respectivamente. Como se planteó en la sección 1.2.2., esta irreversibilidad se asocia a la respuesta ferromagnética de espines superficiales que se “bloquean” en el sentido del campo aplicado durante el FC. Este resultado, es congruente con la ausencia de saturación observada en las curvas  $M(H)$  de estas muestras (véase figura 34). Más aún, las curvas FC de las muestras 0.25F-28D, 0.75F-21D y 0.75F-28D, exhiben una inflexión a bajas temperaturas (por debajo de su  $T_B$ ); y luego de esta inflexión se observa una tendencia a la estabilización en la magnitud de la magnetización. Esta característica no es apreciable en la curva FC de la muestra 0.25F-



21D. Este comportamiento sugiere una significativa interacción entre las SMON en estas muestras, la cual bloquea la reorientación de los momentos magnéticos de las SMON, por debajo de la temperatura a la que ocurre la inflexión de la curva FC.

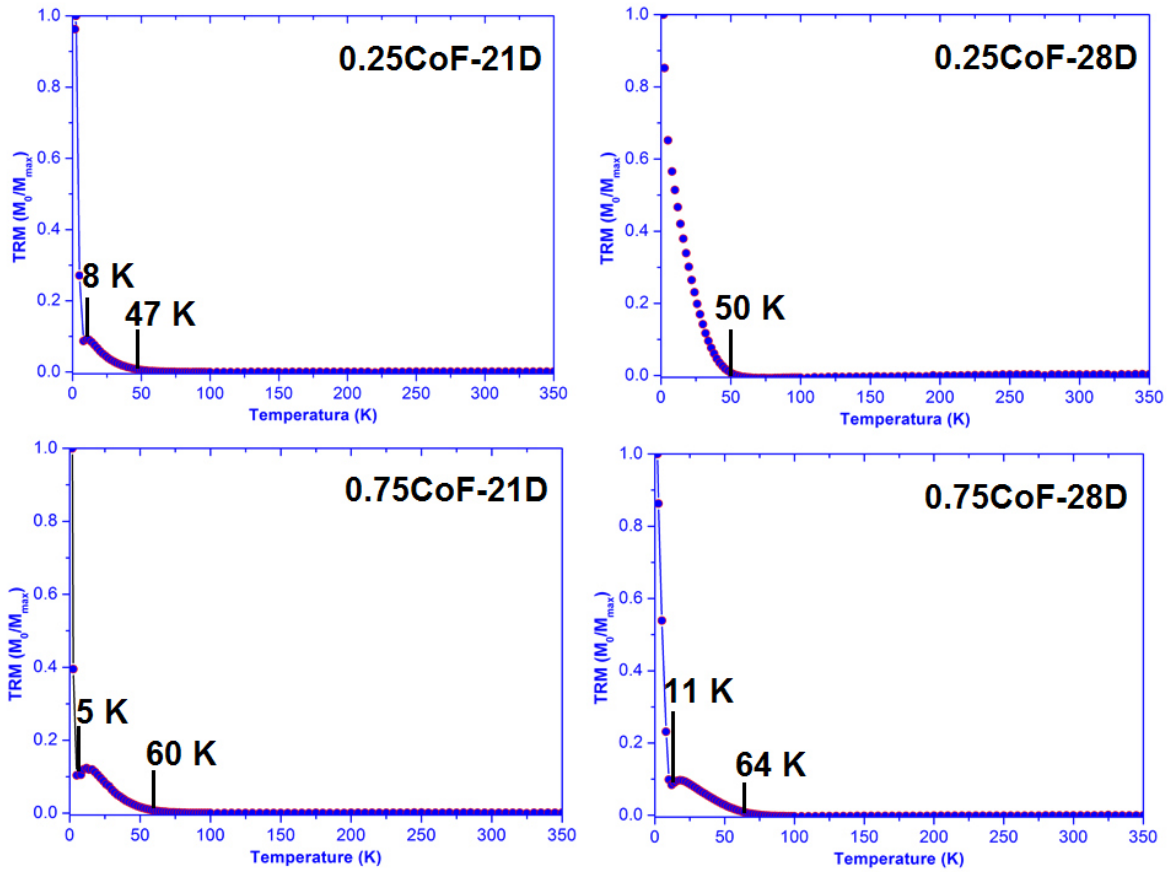
### 3.3.2 Propiedades Magnéticas Estáticas de las composiciones CMC/CTAB/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>



**Figura 37.** Curvas  $M(H)$  obtenidas a 1.8 K de las muestras: (a) 0.25CoF-21D, (b) 0.25CoF-28D, (c) 0.75CoF-21D y (d) 0.75CoF-28D. Los insertos muestran un acercamiento a la parte central de las curvas.

La figura 37 muestra las curvas  $[M(H)]$ , obtenidas de las muestras 0.25CoF-21D, 0.25CoF-28D, 0.75CoF-21D y 0.75CoF-28D, a una temperatura de 1.8 K. Estas curvas fueron normalizadas a la magnetización máxima ( $M_{max}$ ) en cada caso. Como se puede observar, todas las muestras exhiben las características histeréticas reportadas en cada curva; y que son congruentes con las reportadas para ferromagnetos. Al igual que para las muestras de magnetita, la  $R_R$  de estas muestras es menor a la esperada para nanopartículas magnéticas no interactuantes con anisotropía uniaxial ( $R_R = 0.5$ ), y mucho menor a la esperada para nanopartículas con anisotropía cúbica ( $R_R = 0.8$ ), como la

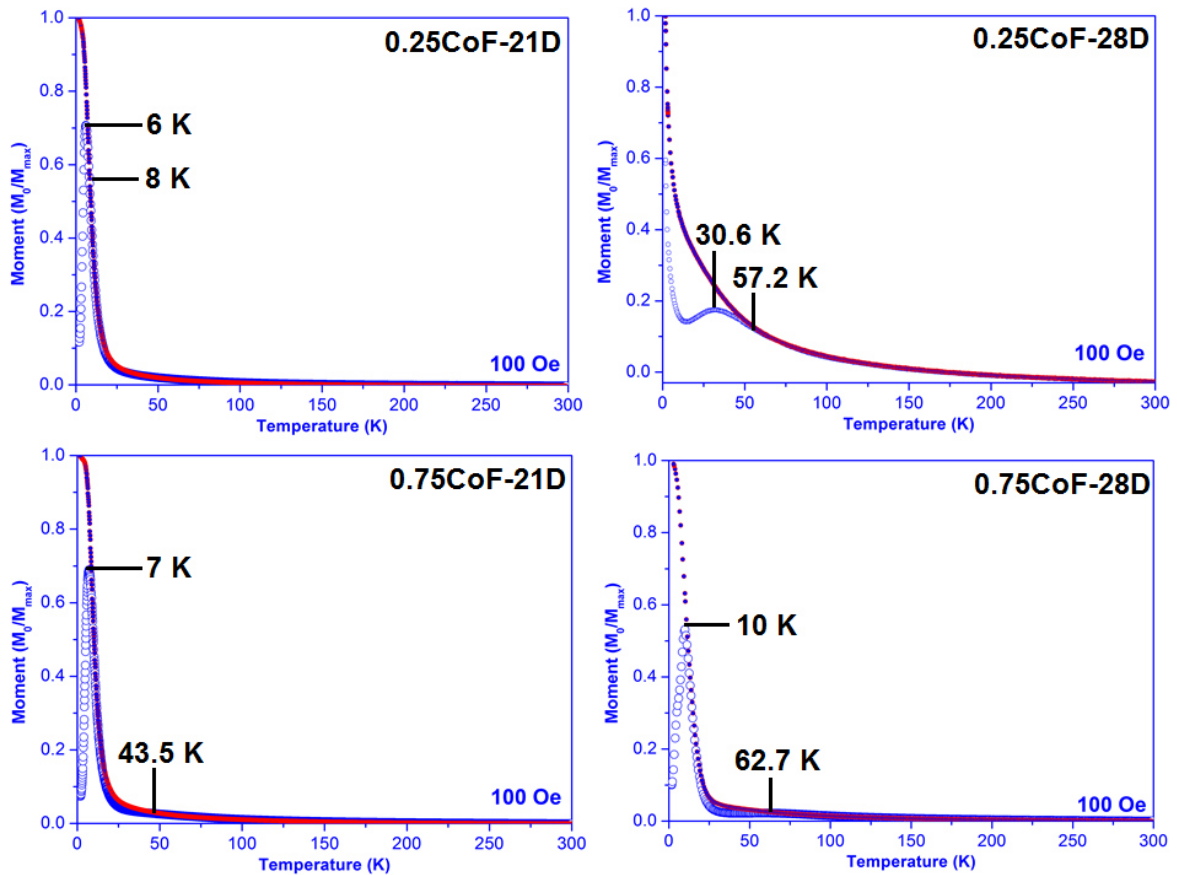
reportada para cristales de óxidos espinela [35, 73-75]; lo cual se asocia al reducido tamaño de las SMON estabilizadas en los templetes CMC/CTAB. Además, se observa que  $H_c$  tiende a aumentar como función del incremento en la concentración de SMON en cada muestra. Este resultado es similar al obtenido para las muestras de material híbrido basadas en  $Fe_3O_4$ ; y como se explicó anteriormente, está relacionado a la respuesta cooperativa de las SMON al campo magnético aplicado para su estudio.



**Figura 38.** Curvas TRM que muestran la evolución de la  $M_R$  en función de la temperatura para cada una de las muestras indicadas.

La Figura 38 muestra las curvas TRM en donde se observa que la  $M_R$  decae a cero a temperaturas de 47 K, 50 K, 60 K y 64 K para las muestras 0.25CoF-21D, 0.25CoF-28D, 0.75CoF-21D y 0.75CoF-28D, respectivamente. Siendo las muestras que denotan la mayor rapidez en el decaimiento de  $M_R$  las que tienen un menor contenido en peso de SMON, 0.25CoF-21D y 0.25CoF-28D. Este resultado es congruente con la tendencia observada respecto al cambio en la magnitud  $H_c$ .

Además, como se observa en la figura 38, las curvas TRM de las muestras 0.25CoF-21D, 0.75CoF-21D y 0.75CoF-28D, denotan una inflexión en aproximadamente 8 K, 5 K y 11 K, respectivamente, luego de la cual la  $M_R$  decae más lentamente. Como se mencionó anteriormente, este cambio en la tasa de decaimiento se asocia a la existencia de procesos de “desbloqueo” de las SMON, que ocurren a diferentes temperaturas [18, 84]. Además, este fenómeno se relaciona a distribuciones amplias en el tamaño de partícula o a la interacción entre partículas en sistemas con distribuciones de tamaño estrechas [81, 82]. Como lo muestra la Figura 19, la distribución de tamaño de las SMON para estas muestras es relativamente estrecha, lo que apoya la idea de que la forma en que la  $M_R$  decae en la temperatura es dependiente de la manera en que interactúan las SMON en los templates CMC/CTAB [19].



**Figura 39.** Curvas ZFC (círculos huecos) y FC (círculos solidos) de  $M(T)$ , obtenidas a un campo magnético constante de 100 Oe de las muestras indicada en cada gráfico.

La Figura 39 muestra las curvas  $M(T)$  obtenidas de las muestras ahí indicadas. Como se observa en esta figura, las curvas ZFC de las muestras 0.25CoF-21D, 0.75CoF-21D y

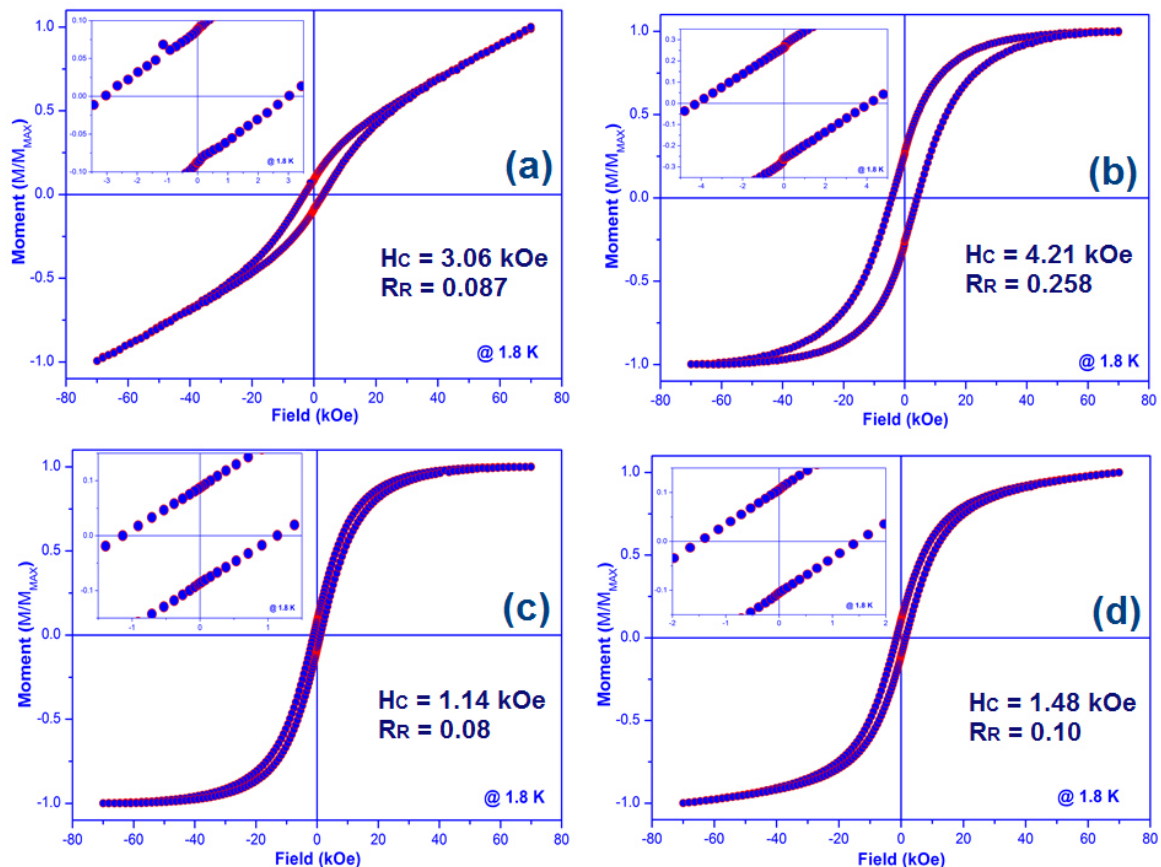
0.75CoF-28D muestran un máximo atribuible a  $T_B$  en 6 K, 7 K y 10K respectivamente, similar a la inflexión que aparece en las curvas TRM de dichas muestras (véase figura 38).

Además, se observa que la magnetización de la muestra 0.25CoF-28D decae a medida que se incrementa la temperatura, para luego mostrar un máximo a 30.6 K. Este comportamiento sugiere el acoplamiento ferromagnético entre clústeres a bajas temperaturas; seguido del desbloqueo cooperativo de SMON en  $T_B$ .

Finalmente, como se observa en la figura 39, para todos los casos, la curva FC denota irreversibilidad a su correspondiente curva ZFC, la cual ocurre a 8 K, 57.2 K, 43.5 K y 62.7 K para las muestras 0.25CoF-21D, 0.25CoF-28D, 0.75CoF-21D y 0.75CoF-28D, respectivamente. Esta irreversibilidad se asocia a la respuesta ferromagnética de espines superficiales que se “bloquean” en el sentido del campo aplicado durante el FC.

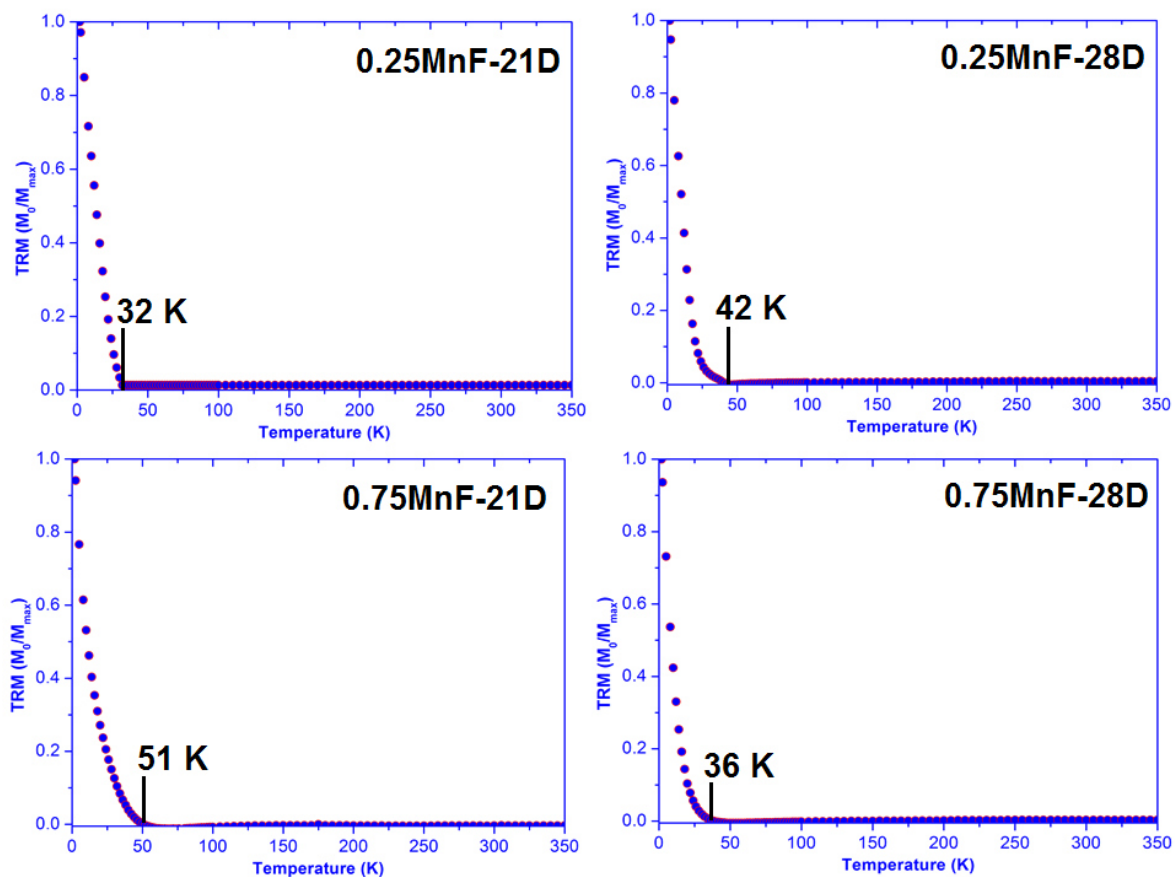
### **3.3.3. Propiedades Magnéticas Estáticas de las composiciones CMC/CTAB/MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>**

La figura 40 muestra las curvas de  $M(H)$ , obtenidas de las muestras 0.25MnF-21D, 0.25MnF-28D, 0.75MnF-21D y 0.75MnF-28D, a una temperatura de 1.8 K. Estas curvas fueron normalizadas a la magnetización máxima ( $M_{max}$ ) en cada caso. Como se aprecia en estas curvas, todas las muestras exhiben características histeréticas congruentes con las esperadas para un ferromagneto, mismas que se encuentran reportadas en cada curva. Como fue el caso para los materiales híbridos hasta ahora discutidos, la  $R_R$  de estas muestras es menor a la esperada para nanopartículas magnéticas no interactuantes con anisotropía uniaxial o cúbica, como la reportada para cristales de óxidos espinela [35, 73-75], lo cual es congruente con su reducido tamaño de partícula.



**Figura 40.** Curvas  $M(H)$  obtenidas a 1.8 K de las muestras: (a) 0.25MnF-21D, (b) 0.25MnF-28D, (c) 0.75MnF-21D y (d) 0.75MnF-28D. Los insertos muestran un acercamiento a la parte central de las curvas.

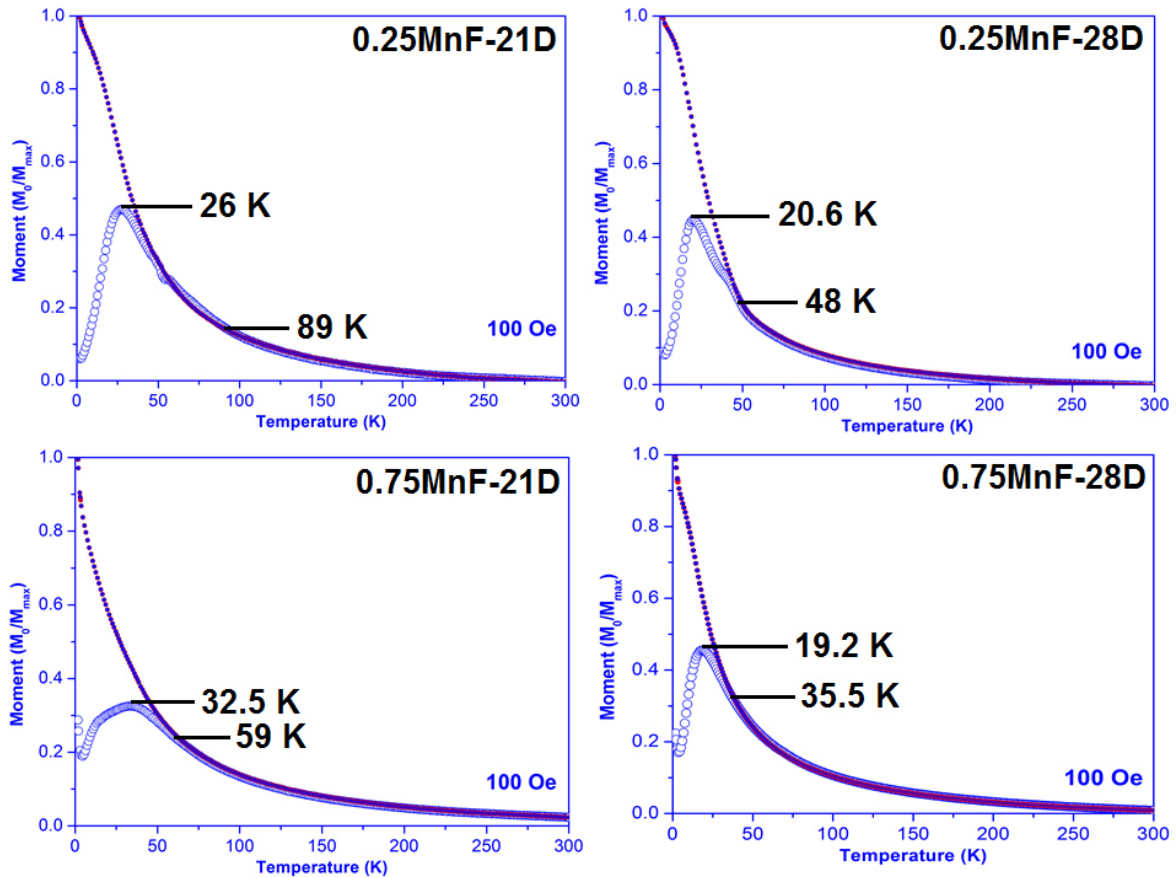
Es importante hacer notar que contrario al fenómeno presentado en las muestras de materiales híbridos basados en  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  y  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , en las que  $H_c$  aumenta en relación al incremento en la concentración de SMON en el medio; en este caso  $H_c$  es mayor en aquellas muestras donde la concentración de SMON de  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  es menor (0.25MnF-21D y 0.25MnF-28D). Esto podría relacionarse a que, para este caso, la formación de templates CMC/CTAB solo es posible a bajas concentraciones de SMON (véase figuras 20 a 23). Como se explicó anteriormente, cuanto más compacto sea el arreglo de SMON en los templates, más alta será la energía a superar con el campo magnético aplicado para reorientar sus momentos magnéticos. Ya que la  $H_c$  está relacionada a la magnitud de dicha energía (para desmagnetizarlo), es razonable pensar que el decremento en la densidad de SMON en los templates CMC/CTAB, o incluso la “no formación” de dicho arreglo, conducirá a un decremento en la  $H_c$  de la muestra.



**Figura 41.** Curvas TRM que muestran la evolución de la  $M_R$  en función de la temperatura para cada una de las muestras indicadas.

La Figura 41 muestra las curvas TRM de las muestras CMC/CTAB/ $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ . Para todas las muestras se puede observar que la magnitud de la  $M_R$  decae a medida que la temperatura aumenta, lo cual es congruente con el paso de las SMON al régimen superamagnético. Además, es evidente que la  $M_R$  decae a cero a temperaturas de 32 K, 42 K, 51 K y 36 K para las muestras 0.25MnF-21D, 0.25MnF-28D, 0.75MnF-21D y 0.75MnF-28D, respectivamente. Las muestras que denotan la mayor rapidez en el decaimiento de la  $M_R$  son 0.25MnF-21D y 0.75MnF-28D, en ambas se observó la formación de templetes CMC/CTAB con SMON embebidas (véase figuras 20, 21, 24 y 25). El rápido decaimiento en la magnitud de  $M_R$  como función de la temperatura está relacionado tanto a las vibraciones térmicas inducidas en la medición de TRM, como a la interacción entre SMON en dichos templetes. Esto es, al incrementarse la temperatura, sus momentos magnéticos vibran entre distintos estados metaestables de remanencia, lo

cual rompe el equilibrio de la interacción magnetostática entre las SMON ensambladas en los templates; y “borra” rápidamente la remanencia de las muestras.



**Figura 42.** Curvas ZFC (círculos huecos) y FC (círculos solidos) de  $M(T)$ , obtenidas a un campo magnético constante de 100 Oe de las muestras indicada en cada gráfico.

La Figura 42 muestra las curvas  $M(T)$  obtenidas de estas muestras. Como se indica en las curvas ZFC en esta figura, 0.25MnF-21D, 0.25MnF-28D, 0.75MnF-21D y 0.75MnF-28D muestran un máximo atribuible a  $T_B$  en 26 K, 20.6 K, 32.5 K y 19.2 K respectivamente. Solo la  $T_B$  de la muestra 0.25MnF-21D es similar a la inflexión que aparece en su curva TRM luego de la cual la magnetización decae más lentamente. Además, 0.25MnF-21D y 0.25MnF-28D denotan un máximo local en 60 K y 48 K, respectivamente, cerca del cual ocurre la irreversibilidad con la curva FC. Esto, como se planteó anteriormente, se relaciona a procesos de desbloqueo de diversas poblaciones de momentos magnéticos; en tanto que la irreversibilidad es debida a la respuesta ferromagnética de las SMON al

ser “congeladas” cooperativamente en el sentido del campo FC. Además, se observa que la magnetización de las muestras 0.75MnF-21D y 0.75MnF-28D decae a medida que se incrementa la temperatura, para luego mostrar un máximo a 32.5 K y 19.2 K respectivamente. Este comportamiento sugiere el acoplamiento ferromagnético entre clústeres a bajas temperaturas; seguido del desbloqueo cooperativo de SMON en  $T_B$ . También se observa que la curva ZFC de 0.75MnF-21D muestra un ancho significativo (con respecto a las curvas ZFC de las otras muestras). El ancho en la curva ZFC está relacionado a la distribución de barreras energéticas debidas a la interacción entre SMON en diversos vecindarios magnéticos (SMON ensambladas en templetes o dispersas fuera de estos).



## CAPITULO 4

### CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

#### 4.1. Conclusiones

Los resultados obtenidos por TEM, usando técnicas tales como imágenes en BF, STEM HAADF y SAED, muestran que la estructura cristalina de las nanopartículas sintetizadas puede relacionarse a la fase espinela correspondiente a la reportada para los óxidos magnéticos magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), ferrita de cobalto ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) y ferrita de manganeso ( $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ ).

Más aún, se observa que la morfología del templete CMC/CTAB, distribución de tamaño de las SMON y densidad de su arreglo en dichos templete, son dependientes de la relación en peso de CTAB:SMON usada en la síntesis de cada muestra de material híbrido nanoestructurado (HNM). Además, el tiempo de hidratación de la CMC usada en la síntesis de estas nanoestructuras híbridas resulta un parámetro importante para el control de la morfología del templete CMC/CTAB; así como también para el cambio en la densidad del arreglo de las SMON en dicho templete. Se observó que la morfología de los templete varía entre una de tipo ovoide hasta una esférica, en función de la modificación de estos parámetros.

La evidencia experimental obtenida por la técnica de FTIR sugiere que la variación en la distribución del tamaño de las SMON, así como también el cambio en la morfología de los templete CMC/CTAB, se relaciona a la competencia entre las moléculas de CTAB y las SMON por ocupar sitios intermoleculares cercanos a los grupos carboximetilo ( $\text{RCH}_2\text{OCOO-}$ ) de la CMC. De manera general, la ocupación de estos sitios por las SMON se ve favorecida cuando se usan altas concentraciones de sales precursoras en la reacción, o tiempos prolongados de hidratación de la CMC; y provoca que los templete CMC/CTAB incrementen su tamaño, conservando, bajo ciertas condiciones, su morfología.

Los resultados obtenidos a través de la medición de las propiedades magnéticas de los HNM indican que los materiales sintetizados son capaces de mostrar propiedades

acordes a las de un ferromagneto a bajas temperaturas, y, en algunos casos, un comportamiento tipo superparamagnético. Además, la ausencia de saturación magnética de los HNM sugiere la existencia de un gran número de espines superficiales, cuyo ordenamiento magnético es aleatorio. Este fenómeno corrobora el reducido tamaño de las SMON estabilizadas en los templetes CMC/CTAB.

Asimismo, la evidencia experimental obtenida de la medición de las propiedades magnéticas de los HNM en función de la temperatura, sugiere que características tales como el “desbloqueo” del momento magnético de las SMON, y su remanencia, son totalmente dependientes de la interacción entre las SMON. Es decir que, éstas dependen del grado de confinamiento o densidad del arreglo de las SMON en los templetes CMC/CTAB. Esto indica que las características magnéticas de los HNM pueden modularse si se controlan factores como la relación en peso de CTAB:SMON y el tiempo de hidratación de la CMC. La posibilidad de modular las propiedades magnéticas de los HNM, así como las características físico-químicas de sus componentes, sugieren que el uso de estos nuevos materiales magnéticos podrían evaluarse en el desarrollo de sistemas útiles en la medicina terapéutica y de diagnóstico. Estos sistemas podrían usarse como vehículos de entrega localizada de fármacos, inductores de hipertermia o agentes de contraste para MRI.

Estos resultados indican que fue posible el desarrollo de HNM basados en nanopartículas de ferritas espinela de óxidos metálicos (SMON) estabilizadas en templetes de complejos de coordinación CMC/CTAB, utilizando una ruta novedosa de química suave y de un solo paso, que involucra la hidrólisis de sales inorgánicas en disoluciones acuosas de dichos complejos, como conocimiento básico para la obtención de nuevos materiales con características magnéticas modulables.

Finalmente, la evidencia experimental recabada del estudio realizado a las muestras sintetizadas corrobora la hipótesis que sustenta este trabajo de investigación, por lo que se concluye que a partir de una reacción de hidrólisis de sales inorgánicas de metales de transición  $MCl_2 \cdot 4H_2O$  [ $M = Fe(II)$ ,  $Co(II)$  o  $Mn(II)$ ] y  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  disueltas en disoluciones acuosas de carboximetil-celulosa (CMC) y bromuro de cetiltrimetil-amonio (CTAB), es posible la síntesis de materiales híbridos nanoestructurados basados en nanopartículas

de óxidos metálicos tipo espinela (SMON) estabilizadas en templetes de complejos de coordinación CMC/CTAB, cuyas características magnéticas son modulables.

#### **4.2. Recomendaciones**

Se recomienda la evaluación de los materiales híbridos nanoestructurados que se desarrollaron en esta investigación, en la entrega de fármacos, inducción de hipertermia y en el contraste de imágenes por MRI; a fin de correlacionar su desempeño en cada uno de estos sistemas con sus características morfológicas y propiedades magnéticas. Esto sin duda constituirá un importante avance en el desarrollo de nuevas tecnologías útiles en la medicina terapéutica y de diagnóstico, para el combate de enfermedades como el cáncer.

## Bibliografía

1. Ferlay, J., et al., *Cancer incidence and mortality worldwide: Sources, methods and major patterns in GLOBOCAN 2012*. International Journal of Cancer, 2015. **136**(5): p. E359-E386.
2. Méndez, X., et al., *Atención psicológica en el cáncer infantil*. Psicooncología, 2004. **1**(1): p. 139-154.
3. van Berkel, K.Y., et al., *A simple route to multimodal composite nanoparticles*. Macromolecules, 2009. **42**(5): p. 1425-1427.
4. Chaleawler-umpon, S. and N. Pimpha, *Preparation of magnetic polymer microspheres with reactive epoxide functional groups for direct immobilization of antibody*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2012. **414**: p. 66-74.
5. Wang, Y., et al., *High MR sensitive fluorescent magnetite nanocluster for stem cell tracking in ischemic mouse brain*. Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine, 2011. **7**(6): p. 1009-1019.
6. Qiu, P., et al., *Oil phase evaporation-induced self-assembly of hydrophobic nanoparticles into spherical clusters with controlled surface chemistry in an oil-in-water dispersion and comparison of behaviors of individual and clustered iron oxide nanoparticles*. Journal of the American Chemical Society, 2010. **132**(50): p. 17724-17732.
7. Zelikin, A.N., *Drug releasing polymer thin films: new era of surface-mediated drug delivery*. ACS nano, 2010. **4**(5): p. 2494-2509.
8. Tan, J., et al., *Controllable aggregation and reversible pH sensitivity of AuNPs regulated by carboxymethyl cellulose*. Langmuir, 2009. **26**(3): p. 2093-2098.
9. Chakraborty, T., I. Chakraborty, and S. Ghosh, *Sodium carboxymethylcellulose-CTAB interaction: A detailed thermodynamic study of polymer-surfactant interaction with opposite charges*. Langmuir, 2006. **22**(24): p. 9905-9913.
10. Nadagouda, M.N. and R.S. Varma, *Green synthesis of silver and palladium nanoparticles at room temperature using coffee and tea extract*. Green Chem., 2008. **10**(8): p. 859-862.
11. He, F. and D. Zhao, *Manipulating the size and dispersibility of zerovalent iron nanoparticles by use of carboxymethyl cellulose stabilizers*. Environmental science & technology, 2007. **41**(17): p. 6216-6221.
12. He, F., et al., *Stabilization of Fe-Pd nanoparticles with sodium carboxymethyl cellulose for enhanced transport and dechlorination of trichloroethylene in soil and groundwater*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2007. **46**(1): p. 29-34.
13. Liu, J., et al., *Precise seed-mediated growth and size-controlled synthesis of palladium nanoparticles using a green chemistry approach*. Langmuir, 2009. **25**(12): p. 7116-7128.
14. Castro, L., et al., *Synthesis of stable polystyrene and poly (methyl methacrylate) particles in the presence of carboxymethyl cellulose*. Industrial & engineering chemistry research, 2004. **43**(24): p. 7774-7779.

15. Trabelsi, S., E. Raspaud, and D. Langevin, *Aggregate formation in aqueous solutions of carboxymethylcellulose and cationic surfactants*. Langmuir, 2007. **23**(20): p. 10053-10062.
16. Li, J., et al., *Lysozyme-dextran core-shell nanogels prepared via a green process*. Langmuir, 2008. **24**(7): p. 3486-3492.
17. Qiu, X., et al., *Studies on the drug release properties of polysaccharide multilayers encapsulated ibuprofen microparticles*. Langmuir, 2001. **17**(17): p. 5375-5380.
18. Torres-Martínez, N.E., et al., *One-pot synthesis of magnetic hybrid materials based on ovoid-like carboxymethyl-cellulose/cetyltrimethylammonium-bromide templates*. Materials Chemistry and Physics, 2013. **141**(2): p. 735-743.
19. Torres-Martínez, N.E., et al., *Hybrid nanostructured materials with tunable magnetic characteristics*. Journal of Nanoparticle Research, 2014. **16**(12): p. 1-12.
20. Kim, S., et al., *Engineered polymers for advanced drug delivery*. European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics, 2009. **71**(3): p. 420-430.
21. Medeiros, S., et al., *Stimuli-responsive magnetic particles for biomedical applications*. International journal of pharmaceutics, 2011. **403**(1): p. 139-161.
22. Alvarez-Lorenzo, C., et al., *Crosslinked ionic polysaccharides for stimuli-sensitive drug delivery*. Advanced drug delivery reviews, 2013. **65**(9): p. 1148-1171.
23. Zhang, G., Y. Liao, and I. Baker, *Surface engineering of core/shell iron/iron oxide nanoparticles from microemulsions for hyperthermia*. Materials Science and Engineering: C, 2010. **30**(1): p. 92-97.
24. O'handley, R.C., *Modern magnetic materials: principles and applications*. Vol. 830622677. 2000: Wiley New York.
25. Leslie-Pelecky, D.L. and R.D. Rieke, *Magnetic properties of nanostructured materials*. Chemistry of materials, 1996. **8**(8): p. 1770-1783.
26. Garza Navarro, M.A., *Desarrollo de compósitos quitosán/MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> y descripción de su viscoelasticidad magnética*, 2009, Universidad Autónoma de Nuevo León.
27. Chantrell, R.W. and E.P. Wohlfarth, *Rate Dependence of the Field-Cooled Magnetisation of a Fine Particle System*. physica status solidi (a), 1985. **91**(2): p. 619-626.
28. Dormann, J. and D. Fiorani, *Nanophase magnetic materials: size and interaction effects on static and dynamical properties of fine particles*. Journal of magnetism and magnetic materials, 1995. **140**: p. 415-418.
29. Iglesias, Ò., X. Batlle, and A. Labarta, *Microscopic origin of exchange bias in core/shell nanoparticles*. Physical Review B, 2005. **72**(21).
30. Berkowitz, A., W. Schuele, and P. Flanders, *Influence of Crystallite Size on the Magnetic Properties of Acicular  $\gamma$  - Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Particles*. Journal of Applied Physics, 1968. **39**(2): p. 1261-1263.

31. Lin, D., et al., *Polarized neutron study of the magnetization density distribution within a CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> colloidal particle II*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 1995. **145**(3): p. 343-348.
32. Gazeau, F., et al., *Quasi-elastic neutron scattering on  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles*. EPL (Europhysics Letters), 1997. **40**(5): p. 575.
33. Gazeau, F., et al., *Magnetic resonance of ferrite nanoparticles:: evidence of surface effects*. Journal of magnetism and magnetic materials, 1998. **186**(1): p. 175-187.
34. Reyes-Melo, M.E., et al., *Application of fractional calculus to the modeling of the complex magnetic susceptibility for polymeric-magnetic nanocomposites dispersed into a liquid media*. Journal of Applied Polymer Science, 2009. **112**(4): p. 1943-1948.
35. Calero-DdelC, V.L. and C. Rinaldi, *Synthesis and magnetic characterization of cobalt-substituted ferrite (Co<sub>x</sub>Fe<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub>) nanoparticles*. Journal of magnetism and magnetic materials, 2007. **314**(1): p. 60-67.
36. Bonini, M., A. Wiedenmann, and P. Baglioni, *Synthesis and characterization of surfactant and silica-coated cobalt ferrite nanoparticles*. Physica A: Statistical Mechanics and its Applications, 2004. **339**(1): p. 86-91.
37. Hirai, T., J. Kobayashi, and I. Komasaawa, *Preparation of acicular ferrite fine particles using an emulsion liquid membrane system*. Langmuir, 1999. **15**(19): p. 6291-6298.
38. Liu, C., et al., *Chemical control of superparamagnetic properties of magnesium and cobalt spinel ferrite nanoparticles through atomic level magnetic couplings*. Journal of the American Chemical Society, 2000. **122**(26): p. 6263-6267.
39. Liu, C., et al., *Reverse micelle synthesis and characterization of superparamagnetic MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel ferrite nanocrystallites*. The Journal of Physical Chemistry B, 2000. **104**(6): p. 1141-1145.
40. Vestal, C.R. and Z.J. Zhang, *Synthesis and magnetic characterization of Mn and Co spinel ferrite-silica nanoparticles with tunable magnetic core*. Nano Letters, 2003. **3**(12): p. 1739-1743.
41. Košak, A., et al., *In situ synthesis of magnetic MnZn-ferrite nanoparticles using reverse microemulsions*. Journal of magnetism and magnetic materials, 2004. **272**: p. 1542-1544.
42. Vestal, C.R. and Z.J. Zhang, *Effects of surface coordination chemistry on the magnetic properties of MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel ferrite nanoparticles*. Journal of the American Chemical Society, 2003. **125**(32): p. 9828-9833.
43. Moumen, N. and M. Pileni, *New syntheses of cobalt ferrite particles in the range 2-5 nm: comparison of the magnetic properties of the nanosized particles in dispersed fluid or in powder form*. Chemistry of materials, 1996. **8**(5): p. 1128-1134.
44. Sun, S., et al., *Monodisperse MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (M= Fe, Co, Mn) nanoparticles*. Journal of the American Chemical Society, 2004. **126**(1): p. 273-279.
45. Baldi, G., et al., *Cobalt ferrite nanoparticles: The control of the particle size and surface state and their effects on magnetic properties*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2007. **311**(1): p. 10-16.

46. Lee, J.-G., et al., *Magnetic properties of CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> thin films prepared by a sol-gel method*. Journal of applied physics, 1998. **84**(5): p. 2801-2804.
47. Garza, M., M. Hinojosa, and V. González, *Desarrollo de nanocompósitos superparamagnéticos de matriz biopolimérica*. CIENCIA-UANL, 2009. **12**(2): p. 143-149.
48. Garza-Navarro, M., et al., *Magnetite and magnetite/silver core/shell nanoparticles with diluted magnet-like behavior*. Journal of Solid State Chemistry, 2010. **183**(1): p. 99-104.
49. Garza-Navarro, M.A., et al., *Elaboration of superparamagnetic cobalt–ferrite nanocomposites from films of chitosan chelates*. Journal of Applied Polymer Science, 2010. **117**(2): p. 785-792.
50. Garza-Navarro, M., et al., *Synthesis of spinel-metal-oxide/biopolymer hybrid nanostructured materials*. The Journal of Physical Chemistry C, 2010. **114**(41): p. 17574-17579.
51. Rajan, G.S., et al., *Superparamagnetic nanocomposites based on poly (styrene-*b*-ethylene/butylene-styrene)/cobalt ferrite compositions*. Journal of magnetism and magnetic materials, 2006. **299**(1): p. 211-218.
52. Betancourt-Galindo, R., et al., *Synthesis and magneto-structural study of CoxFe<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2005. **294**(2): p. e33-e36.
53. Connolly, J. and T.G. St Pierre, *Proposed biosensors based on time-dependent properties of magnetic fluids*. Journal of magnetism and magnetic materials, 2001. **225**(1): p. 156-160.
54. Novak, M., et al., *Relaxation in magnetic nanostructures*. Journal of magnetism and magnetic materials, 2005. **294**(2): p. 133-140.
55. Erne, B.H., et al., *Low-frequency complex magnetic susceptibility of magnetic composite microspheres in colloidal dispersion*. Journal of magnetism and magnetic materials, 2007. **311**(1): p. 145-149.
56. Ziolo, R.F., et al., *Matrix-mediated synthesis of nanocrystalline  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: a new optically transparent magnetic material*. Science, 1992. **257**(5067): p. 219-223.
57. Anirudhan, T., S.S. Gopal, and S. Sandeep, *Synthesis and characterization of montmorillonite/N-(carboxyacyl) chitosan coated magnetic particle nanocomposites for controlled delivery of paracetamol*. Applied Clay Science, 2014. **88**: p. 151-158.
58. Zhu, L., et al., *Multifunctional pH-sensitive superparamagnetic iron-oxide nanocomposites for targeted drug delivery and MR imaging*. Journal of Controlled Release, 2013. **169**(3): p. 228-238.
59. Lian, S., et al., *Synthesis of magnetite nanorods and porous hematite nanorods*. Solid State Communications, 2004. **129**(8): p. 485-490.
60. Zhang, L., L. Chen, and Q.-H. Wan, *Preparation of uniform magnetic microspheres through hydrothermal reduction of iron hydroxide nanoparticles embedded in a polymeric matrix*. Chemistry of Materials, 2008. **20**(10): p. 3345-3353.



61. Bruce, I.J., et al., *Synthesis, characterisation and application of silica-magnetite nanocomposites*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2004. **284**: p. 145-160.
62. Gao, S., et al., *Biopolymer-assisted green synthesis of iron oxide nanoparticles and their magnetic properties*. The Journal of Physical Chemistry C, 2008. **112**(28): p. 10398-10401.
63. Jiang, W., et al., *Preparation and properties of superparamagnetic nanoparticles with narrow size distribution and biocompatible*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2004. **283**(2): p. 210-214.
64. Masterton, W., C. Hurley, and E. Neth, *Chemistry: principles and reactions*. 2011: Cengage Learning.
65. Zhen, L., et al., *Synthesis and characterization of single-crystalline MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanorods via a surfactant-free hydrothermal route*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2008. **320**(21): p. 2672-2675.
66. <Tesis Joel Ortiz.pdf>.
67. Sau, T.K. and C.J. Murphy, *Self-assembly patterns formed upon solvent evaporation of aqueous cetyltrimethylammonium bromide-coated gold nanoparticles of various shapes*. Langmuir, 2005. **21**(7): p. 2923-2929.
68. Cheng, W., S. Dong, and E. Wang, *Synthesis and self-assembly of cetyltrimethylammonium bromide-capped gold nanoparticles*. Langmuir, 2003. **19**(22): p. 9434-9439.
69. Mehta, S., et al., *Evolution of ZnS nanoparticles via facile CTAB aqueous micellar solution route: a study on controlling parameters*. Nanoscale research letters, 2009. **4**(1): p. 17-28.
70. Zhu, A., L. Yuan, and T. Liao, *Suspension of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles stabilized by chitosan and o-carboxymethylchitosan*. International journal of pharmaceutics, 2008. **350**(1): p. 361-368.
71. Berthold, J., R.J. Olsson, and L. Salmén, *Water sorption to hydroxyl and carboxylic acid groups in carboxymethylcellulose (CMC) studied with NIR-spectroscopy*. Cellulose, 1998. **5**(4): p. 281-298.
72. Kumsah, C., G. Pass, and G. Phillips, *The interaction between sodium carboxymethylcellulose and water*. Journal of Solution Chemistry, 1976. **5**(11): p. 799-806.
73. Ibusuki, T., et al., *Magnetic anisotropy and behaviors of Fe nanoparticles*. Magnetism, IEEE Transactions on, 2001. **37**(4): p. 2223-2225.
74. López, J., et al., *Investigation of the static and dynamic magnetic properties of CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2008. **320**(14): p. e327-e330.
75. Maaz, K., et al., *Synthesis and magnetic properties of cobalt ferrite (CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) nanoparticles prepared by wet chemical route*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2007. **308**(2): p. 289-295.
76. Coey, J.M.D., *Noncollinear spin arrangement in ultrafine ferrimagnetic crystallites*. Physical Review Letters, 1971. **27**(17): p. 1140.
77. Lin, D., et al., *Polarized neutron study of the magnetization density distribution within a CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> colloidal particle II*. Journal of magnetism and magnetic materials, 1995. **145**(3): p. 343-348.

78. Kodama, R., *Magnetic nanoparticles*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 1999. **200**(1): p. 359-372.
79. Martinez, B., et al., *Magnetic properties of  $\gamma$  - Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles obtained by vaporization condensation in a solar furnace*. Journal of applied physics, 1996. **79**(5): p. 2580-2586.
80. Misra, R., et al., *A comparison of the magnetic characteristics of nanocrystalline nickel, zinc, and manganese ferrites synthesized by reverse micelle technique*. Materials Science and Engineering: B, 2004. **111**(2): p. 164-174.
81. <Propiedades magneticas y de transporte de sistemas nanocristalinos conceptos 'Knobel.pdf'>.
82. Blanco-Mantecon, M. and K. O'Grady, *Interaction and size effects in magnetic nanoparticles*. Journal of magnetism and magnetic materials, 2006. **296**(2): p. 124-133.
83. Şimşek, T., S. Akansel, and Ş. Özcan, *Effect of hexane on magnetic blocking behavior of FePt nanoparticles*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2012. **324**(22): p. 3924-3928.
84. Bueno-Baqués, D.o., A. Medina-Boudrí, and J. Matutes-Aquino, *Remanence properties of Co-precipitated cobalt ferrite*. Journal of magnetism and magnetic materials, 2001. **226**: p. 1412-1414.
85. Noce, R.D., et al., *Magnetic properties of Fe–Cu alloys prepared by pulsed electrodeposition*. Journal of Applied Physics, 2009. **106**(9): p. 093907.
86. Akdogan, O., et al., *Effect of exchange interactions on the coercivity of SmCo<sub>5</sub> nanoparticles made by cluster beam deposition*. Advanced Functional Materials, 2013. **23**(26): p. 3262-3267.
87. Denardin, J.C., et al., *Thermoremanence and zero-field-cooled/field-cooled magnetization study of Co x (SiO<sub>2</sub>) 1– x granular films*. Physical Review B, 2002. **65**(6): p. 064422.

# **ANEXO**

## **LA ESPINELA INVERSA**

### **CARTAS CRISTALOGRAFICAS**

- JCPDS: 19-0629  $\text{Fe}_3\text{O}_4$
- JCPDS: 22-1086  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$
- JCPDS:38-0430  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$

## LA ESPINELA INVERSA

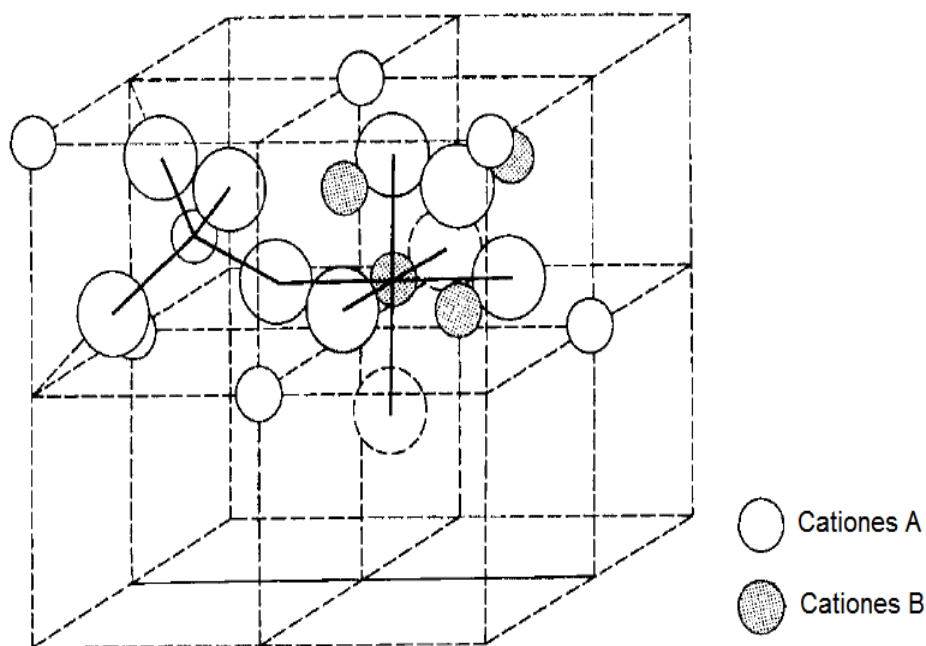
La estructura cristalina espinela inversa está compuesta de un arreglo compacto de aniones de oxígeno, de los cuales 32 componen la unidad repetitiva más pequeña en la red cristalina (celda unidad). Entre los planos de aniones de oxígeno existen intersticios, en donde los cationes metálicos divalentes  $[M(II)]$  y trivalentes  $[Fe(III)]$  están distribuidos. Sin embargo, dado el tipo de apilamiento compacto de los planos de oxígeno, no todos los sitios intersticiales son iguales.

En general, en la estructura cristalina de las espinelas existen sitios intersticiales denominados **A**, los cuales se encuentran rodeados o coordinados por 4 aniones vecinos, que forman un tetraedro alrededor del intersticio. Asimismo, existen sitios denominados **B**, que son coordinados por 6 iones de oxígeno, los cuales forman un octaedro cuyo centro es el intersticio. Por celda unidad, existen 64 sitios **A**, o tetraédricos, y 32 sitios **B**, u octaédricos. Sin embargo, si todos estos sitios estuvieran ocupados, ya sea con cationes metálicos II o III, la carga positiva asociada a dichos cationes sería mucho más grande que la carga negativa asociada a los aniones de oxígeno, y por tanto la estructura no sería eléctricamente neutra.

En virtud de lo anterior, solo 8 de los 64 sitios tetraédricos se encuentran ocupados, así como solo 16 de los 32 octaédricos lo están. De esta manera, en la estructura espinela inversa los cationes  $Fe(III)$  ocupan todos los sitios tetraédricos y la mitad de los octaédricos, y los cationes de  $M(II)$  se encuentran distribuidos en la mitad restante de sitios octaédricos, la carga positiva por celda unidad, es:  $8 \times (+3) = 24$  más  $8 \times (+3) = +24$  más  $8 \times (+2) = 16$ , dando como total de carga positiva de  $+64$ , la cual es necesaria para balancear la carga negativa de  $32 \times (-2) = -64$  de los aniones de oxígeno. Bajo esta perspectiva, existirán 8 unidades fórmula de  $MFe_2O_4$  por celda unidad. Más aún, considerando la distribución de cationes en sitios **A** y **B**, la celda unidad de la espinela inversa puede pensarse como una compuesta de dos tipos diferentes de subceldas, **A** y **B**, las cuales se encuentran alternadas en un arreglo tridimensional, como lo muestra la Figura 43. En dicho caso, la celda unidad de la espinela se encuentra constituida por 8 subceldas [1].

Es importante indicar que, las características magnéticas de la espinela se encuentran relacionadas a la manera en que los cationes  $Fe(III)$  y  $M(II)$  se acoplan en sus

correspondientes sitios **A** y **B**. Es decir que, a pesar de que las interacciones entre momentos magnéticos de cationes distribuidos en los diferentes sitios de la red pueden ser intensas, éstas dependen en gran medida de la separación entre cada catión metálico y el anión de oxígeno que los asocia, así como del ángulo entre ellos. En este contexto, la Figura 44 muestra un esquemático en donde se ilustran la separación interatómica y ángulos de enlace entre cationes y aniones distribuidos en sitios **A** y **B**.

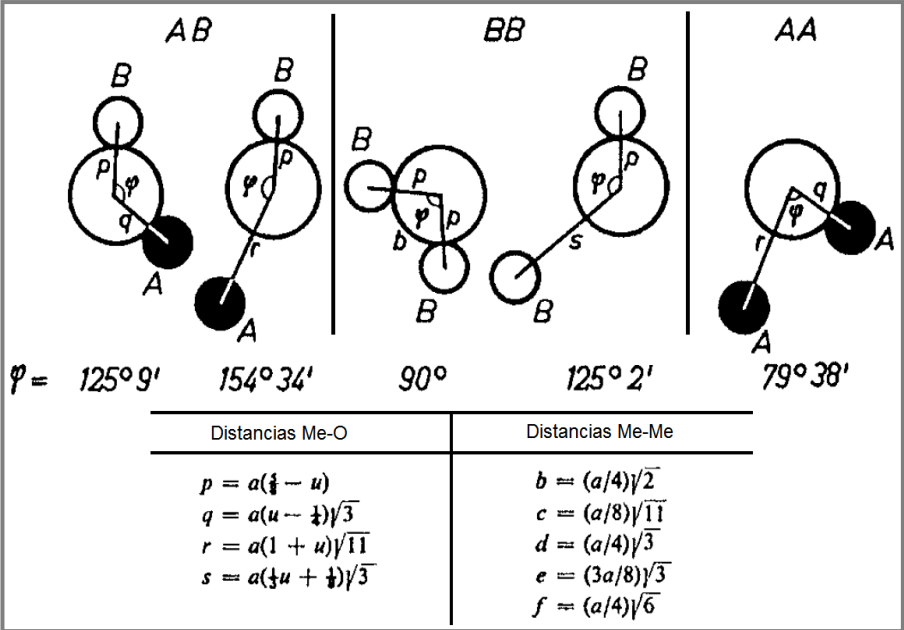


**Figura 43.** Esquemático de los dos tipos de subceldas asociados a la estructura de la espinela [1].

En un caso ideal, la interacción más intensa ocurrirá cuando el ángulo entre los cationes es de  $180^\circ$  y las distancias entre ellos y el anión de oxígeno es lo suficientemente corta. En este contexto, y como lo muestra la Figura 44, las interacciones entre cationes en sitios A (AA) o entre cationes en sitios B (BB), no son tan significativas, dado que presentan ángulos muy pequeños a distancias interatómicas cortas, o distancias interatómicas muy largas a ángulos muy grandes. Es, como se observa, la interacción entre cationes en sitios A y B (AB) la que muestra la mejor combinación entre ángulos y distancias interatómicas y que favorece una intensa interacción.

Para una espinela sin distorsiones, los ángulos A-O-B son de cerca de  $125^\circ$  y  $154^\circ$ , mientras que los ángulos B-O-B son de  $90^\circ$  y  $125^\circ$ . A pesar de que este último ángulo favorecería interacciones significativas BB, la distancia B-O es muy larga para que dicha interacción lo sea. Para el caso de las interacciones AA, el ángulo es de cerca de  $90^\circ$ . En

consecuencia, la interacción entre los momentos de cationes en sitios A y B es la más favorecida para observar intensidades significativas de acople de sus momentos magnéticos, mientras que las interacciones BB son mucho más débiles y las AA resultan prácticamente despreciables.



**Figura 44.** Distancias interatómicas y ángulos en la estructura espinela para diferentes tipos de interacciones entre sitios de red [1].

Catión	Sitio Octaédrico				Sitio Tetraédrico				Momento Magnético Neto
Fe(III)	↑	↑	↑	↑	↓	↓	↓	↓	Completa Cancelación
	↑	↑	↑	↑	↓	↓	↓	↓	
Fe(II)	↑	↑	↑	↑					↑
	↑	↑	↑	↑					↑

**Figura 45.** Distribución de los momentos magnéticos para los iones  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$  en una celda unidad de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Cada flecha representa la orientación del momento magnético de uno de los cationes [1].

No obstante, es importante hacer notar que la interacción AB ocurre de manera indirecta, debido a la existencia de un anión no magnético entre los cationes A y B con un momento magnético neto, la cual sucede debido a fenómenos de intercambio electrónico entre cada catión y el anión; esta interacción es conocida como interacción de súper-intercambio. En consideración de ello, así como que en la estructura cristalina espinela inversa los cationes que se encuentran distribuidos en ambos sitios, A y B, presentan el mismo estado de oxidación [Fe(III)], el acoplamiento entre estos resulta ser antiferromagnético. En consecuencia, tal como lo esquematiza la Figura 45 en el caso de la magnetita, solo los cationes Fe(II) contribuyen al momento magnético neto de la estructura.

## **Bibliografía**

1. Garza Navarro, M.A., *Desarrollo de compósitos quitosán/MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> y descripción de su viscoelasticidad magnética*, 2009, Universidad Autónoma de Nuevo León.



## CARTAS CRISTALOGRAFICAS


<b>19-0629</b>		Wavelength= 1.54056				•
<b>Fe+2Fe2+3O4</b>		d(A)	Int	h	k	l
<b>Iron Oxide</b>		4.852	8	1	1	1
		2.967	30	2	2	0
		2.532	100	3	1	1
<b>Magnetite, syn</b>		2.4243	8	2	2	2
		2.0993	20	4	0	0
Rad.: CuKα1 λ: 1.54056 Filter: Ni Beta d-sp:		1.7146	10	4	2	2
Cut off: Int.: Diffract. I/lor.: 4.90		1.6158	30	5	1	1
Ref: Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, 5, 31 (1967)		1.4845	40	4	4	0
		1.4182	2	5	3	1
		1.3277	4	6	2	0
		1.2807	10	5	3	3
Sys.: Cubic S.G.: Fd3m (227)		1.2859	4	6	2	2
a: 8.396 b: c: A: C:		1.2119	2	4	4	4
α: β: γ: Z: 8 mp:		1.1221	4	6	4	2
Ref: Ibid.		1.0930	12	7	3	1
		1.0496	6	8	0	0
		.9898	2	6	6	0
		.9895	6	7	5	1
Dx: 5.197 Dm: 5.176 SS/FOM: F26 = 58(.0132 . 34)		.9632	4	6	6	2
		.9388	4	8	4	0
ω: ηωβ: 2.42 εγ: Sign: 2V:		.8952	2	6	6	4
Ref: Dana's System of Mineralogy, 7th Ed., I, 698		.8802	6	9	3	1
		.8569	8	8	4	4
		.8233	4	10	2	0
		.8117	6	9	5	1
		.8080	4	10	2	2
Color: Black Pattern taken at 25 C. Sample obtained from the Columbian Carbon Co., New York, NY, USA. Spectrographic analysis showed the following major impurities: 0.01 to 0.1% Co, 0.001 to 0.01% Ag, Al, Mg, Mn, Mo, Ni, Si, Ti and Zn. Other data 25-1376. Opaque mineral optical data on specimen from Braastad, Norway: RR2Re=20.1, Disp.=16, VHN100=592, Color values=.311, .314, 20.1, Ref.: IMA Commission on Ore Microscopy QDF. a=8.3967 refined in 1975. Al2 Mg O4 type. Spinel group, spinel subgroup. Tungsten used as an internal stand. PSC: cF56. To replace 11-614. See also 28-1136. Mwt: 231.54. Volume[CD]: 591.86.						
 © 2000 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved PCPDFWIN v. 2.1						

Figura 46. Carta cristalográfica JCPDS: 19-0629 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

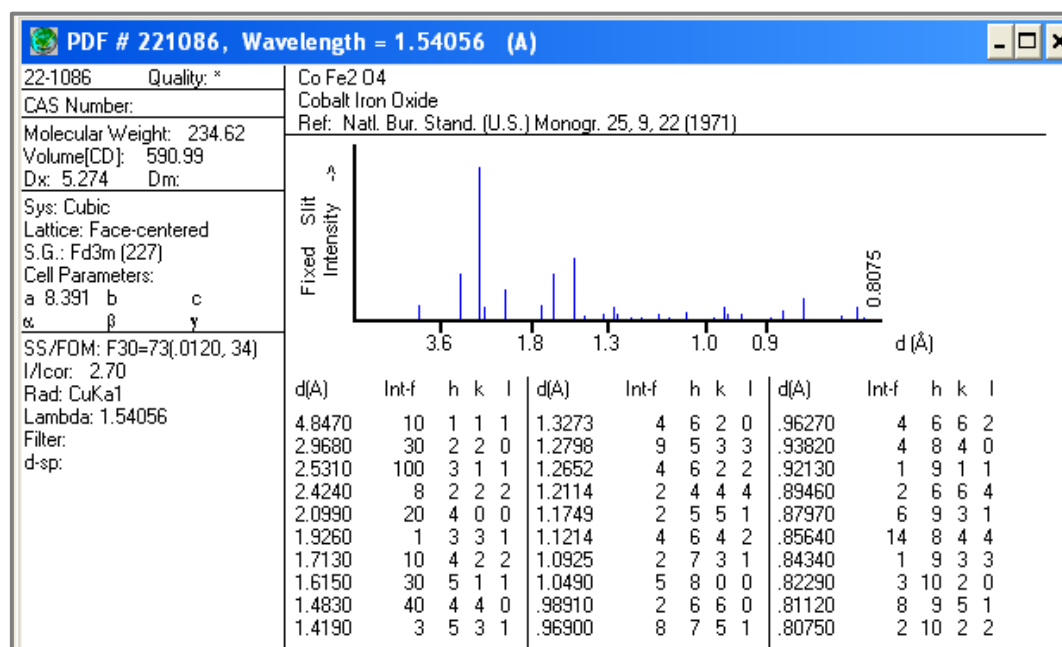


Figura 47. Carta cristalográfica JCPDS: 22-1086 CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

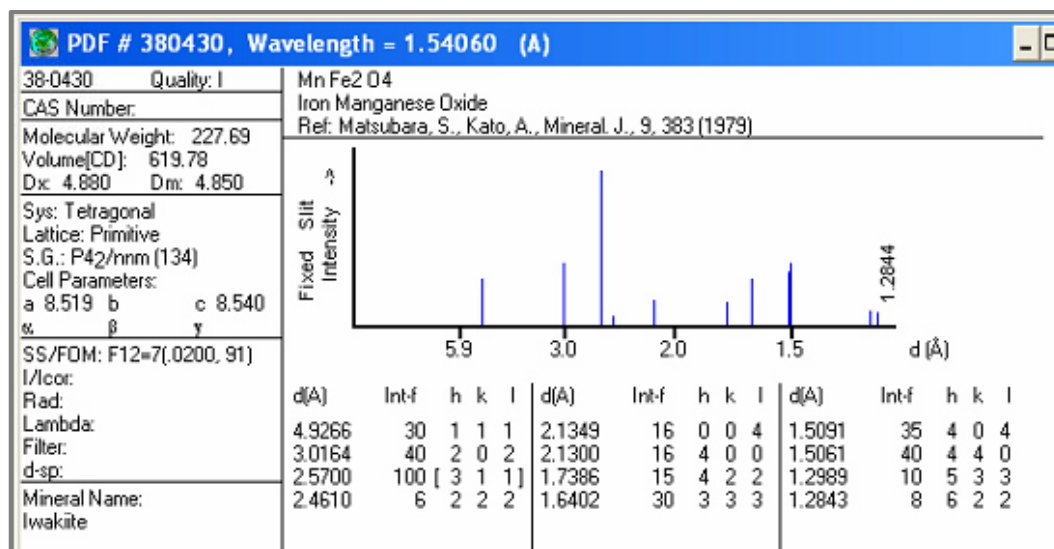


Figura 48. Carta cristalográfica JCPDS: 38-0430 MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Ilustración cualitativa del comportamiento de la coercitividad $H_c$ en sistemas de partículas ultrafinas en relación al cambio en el tamaño de partícula.	13
<b>Figura 2.</b> Lazos de histéresis magnética obtenidos a diversas temperaturas de un sistema de nanopartículas de ferrita de manganeso estabilizadas en quitosán.	14
<b>Figura 3.</b> Esquemático en el que se muestra la formación de complejos CTAB/CMC.	20
<b>Figura 4.</b> Esquema en que se ilustra el protocolo experimental empleado en la síntesis de los HNM.	28
<b>Figura 5.</b> Imágenes de TEM obtenidas por la técnica STEM-HAADF para la muestra 0.25F-21D, en donde se observa: (a) la presencia de varios templetes CMC/CTAB a una magnificación de 80 kX; (b) y (c) la morfología de los templetes CMC/CTAB y la distribución de las SMON embebidas en estos, a una magnificación de 910 kX.	33
<b>Figura 6.</b> Imágenes de TEM obtenidas por las técnicas BF y SAED para la muestra 0.25F-21D, en donde se observa: (a) dos templetes CMC/CTAB en los que las SMON se encuentran embebidas, y cuyo patrón SAED concuerda con las características cristalinas de la magnetita (véase inserto); (b) el templete CMC/CTAB mostrada a la izquierda en la imagen (a), a una magnificación de 245 kX; y (c) zona señalada en (b) en donde se observa un arreglo atómico regular a una magnificación de 450 kX.	34
<b>Figura 7.</b> Imágenes de TEM obtenidas por la técnica STEM-HAADF para la muestra 0.25F-28D, en donde se observa: (a) dos templetes CMC/CTAB, además del patrón SAED de esta zona; (b) un templete CMC/CTAB en donde se visible la presencia de SMON embebidas; y (c) zona indicada con la flecha en (b), a una magnificación de 640 kX.	35
<b>Figura 8.</b> Imágenes de TEM obtenidas por la técnica de STEM-HAADF para la muestra 0.75F-21D, en donde se observa: (a) templetes CMC/CTAB a una magnificación de 80 kX; (b) y (c) templetes CMC/CTAB a una magnificación 640 kX, que fueron seleccionadas de la zona mostrada en (a).	36
<b>Figura 9.</b> Imágenes de TEM obtenidas por la técnica de BF y SAED para la muestra 0.75F-21D, en donde se observa: (a) un templete CMC/CTAB con SMON embebidas a una magnificación de 380 kX; (b) arreglo atómico de las SMON obtenido a 640 kX en una zona cercana al centro del templete mostrado en (a); y (c) patrón SAED del templete mostrado en (a).	37
<b>Figura 10.</b> Imágenes de TEM obtenidas la muestra 0.75F-28D, en donde se observa: (a) por la técnica de STEM-HAADF, templetes CMC/CTAB a una magnificación de 80 kX, además del patrón SAED de esta muestra; (b) por la técnica STEM-HAADF, templetes CMC/CTAB a una magnificación de 320 kX; (c)	38

por la técnica de BF, el arreglo atómico de las SMON embebidas en uno de los templete de CMC/CTAB mostrados en (b).

**Figura 11.** Curvas de distribución de tamaño de partícula de las SMON en las muestras CMC/CTAB/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

39

**Figura 12.** Imágenes de TEM obtenidas la muestra 0.25CoF-21D, en donde se observa: (a) por la técnica de STEM-HAADF, aglomeraciones de material orgánico con morfología irregular a una magnificación de 80 kX; (b) el patrón SAED del aglomerado de material orgánico mostrado en (c); (c) por la técnica de STEM-HAADF, una aglomeración de material orgánico de aproximadamente  $1\mu\text{m}$  en su longitud más grande, en el que se observan algunas nanopartículas embebidas a una magnificación de 320 kX; (d) por la técnica de BF, un aglomerado de material amorfo en el que se observan SMON con morfología cuasi-esférica embebidas a una magnificación de 380kX.

41

**Figura 13.** Imágenes de TEM obtenidas la muestra 0.25CoF-28D, en donde se observa: (a) por la técnica de STEM-HAADF a una magnificación de 80 kX, templete de CMC/CTAB con morfología principalmente ovoide con SMON embebidas, así como también la presencia de SMON libres en el sistema; (b) por la técnica STEM-HAADF, a más alta magnificación, algunos de los templete de CMC/CTAB mostrados en (a).

42

**Figura 14.** Imágenes de TEM de la muestra 0.25CoF-28D, obtenidas por la técnica BF, en donde se observa: (a) a una magnificación de 34 kX, templete CMC/CTAB en los que las SMON se encuentran embebidas, (b) algunos templete CMC/CTAB mostrados a la izquierda en la imagen (a), a una magnificación de 56 kX; (c) un templete CMC/CTAB con morfología ovoide en el que se aprecian SMON embebidas (zonas más oscuras) a una magnificación de 245 kX y (d) zona señalada en (c) en donde se observa a una magnificación de 490 kX, un arreglo atómico regular cuya distancia interplanar medida se asocia a la reportada para la familia de planos  $\{111\}$  de la  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ .

43

**Figura 15.** Imágenes de TEM obtenidas por la técnica de STEM-HAADF de la muestra 0.75CoF-21D, en donde se observa: (a) templete CMC/CTAB a una magnificación de 80 kX; (b) algunos templete CMC/CTAB mostrados en (a) a una magnificación de 245 kX; (c) a altas magnificaciones (320kX) templete CMC/CTAB con morfologías cuasi-esférica y ovoide, en los que se observa la presencia de SMON embebidas.

44

**Figura 16.** Imágenes de TEM obtenidas la muestra 0.75CoF-21D, en donde se observa: (a) por la técnica de BF, un templete CMC/CTAB (zona clara) con SMON embebidas (zonas oscuras) a una magnificación de 245 kX; (b) por la técnica BF a una magnificación de 490 kX, un arreglo atómico regular cuya distancia interplanar medida se asocia a la reportada para la familia de planos  $\{111\}$  de la  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ; (c) el patrón SAED obtenido de la zona mostrada en (a).

45

<p><b>Figura 17.</b> Imágenes de TEM obtenidas la muestra 0.75CoF-28D, en donde se observa: (a) por la técnica de STEM-HAADF, templates CMC/CTAB con morfologías cuasi-esférica y ovoide principalmente, a una magnificación de 80 kX; (b) por la técnica STEM-HAADF, algunos templates CMC/CTAB de una zona mostrada en (a) a una magnificación de 245 kX; (c) el patrón SAED de la zona mostrada en (b).</p>	46
<p><b>Figura 18.</b> Imágenes de TEM obtenidas la muestra 0.75CoF-28D, en donde se observa: (a) por la técnica de BF a una magnificación de 69 kX, templates CMC/CTAB con morfología ovoide en los cuales SMON (zonas oscuras) se encuentran embebidas; (b) a 300 kX, un arreglo atómico regular cuya distancia interplanar medida de asocia a la reportada para la familia de planos {111} de la <math>\text{CoFe}_2\text{O}_4</math>.</p>	47
<p><b>Figura 19.</b> Curvas de distribución de tamaño de partícula de las SMON en las muestras CMC/CTAB/<math>\text{CoFe}_2\text{O}_4</math>.</p>	48
<p><b>Figura 20.</b> Imágenes de TEM obtenidas la muestra 0.25MnF-21D, en donde se observa: (a) por la técnica de STEM-HAADF a una magnificación de 245 kX, templates CMC/CTAB con morfologías diversas, que contienen SMON embebidas en ellos; (b) por la técnica STEM-HAADF a una magnificación de 380 kX, un template CMC/CTAB con morfología cuasi-esférica y de aproximadamente 100 nm, en el cual se encuentran embebidas SMON; (c) el patrón SAED del template CMC/CTAB mostrado en (b).</p>	49
<p><b>Figura 21.</b> Imágenes de TEM obtenidas la muestra 0.25MnF-21D, en donde se observa: (a) por la técnica BF, templates CMC/CTAB con morfología cuasi-esférica y SMON embebidas en ellos, a una magnificación de 115 kX; (b) por la técnica BF, un arreglo atómico regular cuya distancia interplanar medida se asocia a la familia de planos {200} de la <math>\text{MnFe}_2\text{O}_4</math>, imagen adquirida a una magnificación de 1250 kX.</p>	50
<p><b>Figura 22.</b> Imágenes de TEM obtenidas por la técnica de STEM-HAADF de la muestra 0.25MnF-28D en donde se observa: (a) templates CMC/CTAB con morfología poligonal a una magnificación de 80 kX; (b) templates CMC/CTAB de una zona mostrada en (a) a mayor magnificación 320 kX; (c) templates CMC/CTAB con morfologías poligonal y cuasi-esférica de una zona diferente a la mostrada en (a), a una magnificación de 80 kX; (d) templates CMC/CTAB de una parte de la zona mostrada en (c) a una magnificación mayor 320 kX.</p>	51
<p><b>Figura 23.</b> Imágenes de TEM obtenidas la muestra 0.25MnF-28D, en donde se observa: (a) por la técnica de BF, a una magnificación de 300 kX un template CMC/CTAB de morfología poligonal en el que SMON se encuentran embebidas; (b) por la técnica BF, a una magnificación de 1,000 kX, un arreglo atómico regular cuya distancia interplanar medida se asocia a la familia de planos {111} de la <math>\text{MnFe}_2\text{O}_4</math>; (c) el patrón SAED del template CMC/CTAB mostrado en (a).</p>	52
<p><b>Figura 24.</b> Imágenes de TEM obtenidas la muestra 0.75MnF-21D, en donde se</p>	53

observa: (a) por la técnica de STEM-HAADF, aglomeraciones de material amorfo con morfología irregular en los que SMON se encuentran embebidas, a una magnificación de 320 kX; (b) por la técnica STEM-HAADF, una aglomeración de material amorfo y nanopartículas dispersas a una magnificación de 320 kX; (c) por la técnica de STEM-HAADF, algunas aglomeraciones de material amorfo de menor tamaño en comparación a las mostradas en (a) y (b), y SMON que se encuentran tanto embebidas ellos como dispersas en el medio, a una magnificación de 320 kX; (d) el patrón SAED correspondiente a esta muestra.

**Figura 25.** Imágenes de TEM obtenidas la muestra 0.75MnF-21D, en donde se observa: (a) por la técnica de BF, parte de un templete CMC/CTAB en el cual SMON se encuentran embebidas, a una magnificación de 380 kX; (b) por la técnica BF, un arreglo atómico regular cuya distancia interplanar medida está asociada a la familia de planos {111} de la  $MnFe_2O_4$ , imagen obtenida a una magnificación de 1000 kX.

54

**Figura 26.** Imágenes de TEM obtenidas de la muestra 0.75MnF-28D, en donde se observa: (a) por la técnica de STEM-HAADF, nanobarras de alrededor de 300 nm de longitud y SMON estabilizadas en una matriz de material amorfo a una magnificación de 80 kX; (b) por la técnica STEM-HAADF, nanobarras y aglomeraciones de SMON estabilizadas en templetes CMC/CTAB sin morfología definida, a una magnificación de 245 kX; (c) por la técnica de STEM-HAADF, templetes CMC/CTAB sin morfología definida en los que SMON se encuentran embebidas y que permanecen unidas por algunas nanobarras de aproximadamente 300 nm de longitud a una magnificación de 245 kX; (d) el patrón SAED obtenido de la zona mostrada en (a).

55

**Figura 27.** Imágenes de TEM obtenidas la muestra 0.75MnF-28D, en donde se observa: (a) por la técnica de BF, dos nanobarras (zona oscura) de alrededor de 8 nm de diámetro a una magnificación de 620 kX; (b) por la técnica BF, un arreglo atómico regular correspondiente a una nanobarra a una magnificación de 1000 kX.

56

**Figura 28.** Curvas de distribución de tamaño de partícula de las SMON en las muestras CMC/CTAB/ $MnFe_2O_4$ .

57

**Figura 29.** Espectro de FTIR obtenido de arriba hacia abajo, tenso-activo CTAB, biopolímero CMC y de una dilución CMCTA.

60

**Figura 30.** Espectro de FTIR obtenido de las composiciones CMC/CTAB/ $Fe_3O_4$ .

61

**Figura 31.** Espectro de FTIR obtenido de las composiciones CMC/CTAB/ $CoFe_2O_4$ .

64

**Figura 32.** Espectro de FTIR obtenido de las composiciones CMC/CTAB/ $MnFe_2O_4$ .

66

**Figura 33.** Representación esquemática del mecanismo propuesto para la síntesis de las muestras CMC/CTAB/ $MFe_2O_4$ .

69

**Figura 34.** Curvas  $M(H)$  obtenidas a 1.8 K de las muestras: (a) 0.25F-21D, (b) 0.25F-28D, (c) 0.75F-21D y (d) 0.75F-28D. Los insertos muestran un acercamiento a la parte central de las curvas.

72

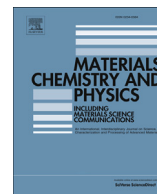
<b>Figura 35.</b> Curvas TRM que muestran la evolución de la $M_R$ en función de la temperatura para cada una de las muestras indicadas.	73
<b>Figura 36.</b> Curvas ZFC (círculos huecos) y FC (círculos solidos) de $M(T)$ , obtenidas a un campo magnético constante de 100 Oe de las muestras indicada en cada gráfico.	75
<b>Figura 37.</b> Curvas $M(H)$ obtenidas a 1.8 K de las muestras: (a) 0.25CoF-21D, (b) 0.25CoF-28D, (c) 0.75CoF-21D y (d) 0.75CoF-28D. Los insertos muestran un acercamiento a la parte central de las curvas.	77
<b>Figura 38.</b> Curvas TRM que muestran la evolución de la $M_R$ en función de la temperatura para cada una de las muestras indicadas.	78
<b>Figura 39.</b> Curvas ZFC (círculos huecos) y FC (círculos solidos) de $M(T)$ , obtenidas a un campo magnético constante de 100 Oe de las muestras indicada en cada gráfico.	79
<b>Figura 40.</b> Curvas $M(H)$ obtenidas a 1.8 K de las muestras: (a) 0.25MnF-21D, (b) 0.25MnF-28D, (c) 0.75MnF-21D y (d) 0.75MnF-28D. Los insertos muestran un acercamiento a la parte central de las curvas.	81
<b>Figura 41.</b> Curvas TRM que muestran la evolución de la $M_R$ en función de la temperatura para cada una de las muestras indicadas.	82
<b>Figura 42.</b> Curvas ZFC (círculos huecos) y FC (círculos solidos) de $M(T)$ , obtenidas a un campo magnético constante de 100 Oe de las muestras indicada en cada gráfico.	83
<b>Figura 43.</b> Esquemático de los dos tipos de subceldas asociados a la estructura de la espinela.	96
<b>Figura 44.</b> Distancias interatómicas y ángulos en la estructura espinela para diferentes tipos de interacciones entre sitios de red.	97
<b>Figura 45.</b> Distribución de los momentos magnéticos para los iones $Fe^{2+}$ y $Fe^{3+}$ en una celda unidad de $Fe_3O_4$ . Cada flecha representa la orientación del momento magnético de uno de los cationes.	97
<b>Figura 46.</b> Carta cristalográfica JCPDS: 19-0629 $Fe_3O_4$	99
<b>Figura 47.</b> Carta cristalográfica JCPDS: 22-1086 $CoFe_2O_4$	100
<b>Figura 48.</b> Carta cristalográfica JCPDS: 38-0430 $MnFe_2O_4$ .	100

## ÍNDICE DE TABLAS

<b>Tabla I.</b> Composiciones de material híbrido CMC//CTAB/SMON sintetizados	23
<b>Tabla II.</b> Pesos moleculares de las sales precursoras utilizadas para la síntesis de las ferritas espinela.	25
<b>Tabla III.</b> Contenido en peso de los precursores utilizados para la síntesis de HNM.	25
<b>Tabla IV.</b> Asignación de bandas observadas en las composiciones CMC/CTAB/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .	62
<b>Tabla V.</b> Asignación de bandas observadas en las composiciones CMC/CTAB/ $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ .	65
<b>Tabla VI.</b> Asignación de bandas observadas en las composiciones CMC/CTAB/ $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ .	67



**APÉNDICE A**  
**PRODUCCIÓN CIENTÍFICA**



# One-pot synthesis of magnetic hybrid materials based on ovoid-like carboxymethyl-cellulose/cetyltrimethylammonium-bromide templates

Nubia E. Torres-Martínez<sup>a</sup>, M.A. Garza-Navarro<sup>a,b,\*</sup>, Raúl Lucio-Porto<sup>c</sup>,  
Domingo García-Gutiérrez<sup>a,b</sup>, Alejandro Torres-Castro<sup>a,b</sup>,  
Virgilio A. González-González<sup>a,b</sup>

<sup>a</sup> Universidad Autónoma de Nuevo León, Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica, San Nicolás de los Garza, 66450 Nuevo León, Mexico

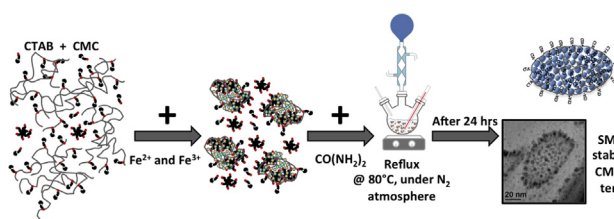
<sup>b</sup> Universidad Autónoma de Nuevo León, Centro de Innovación, Investigación y Desarrollo en Ingeniería y Tecnología, Apodaca, 66600 Nuevo León, Mexico

<sup>c</sup> Université de Nantes, CNRS, Institut des Matériaux Jean Rouxel (IMN), 2 rue de la Houssinière, BP32229, 44322 Nantes Cedex 3, France

## HIGHLIGHTS

- The synthesis of magnetic hybrid materials is reported.
- The hybrid materials were synthesized following a novel one-pot procedure.
- The magnetic nanoparticles were stabilized in ovoid-like templates.
- The size of the templates was tuned adjusting nanoparticles weight content.
- The magnetic properties of hybrid materials depend on the size of the template.

## GRAPHICAL ABSTRACT



## ARTICLE INFO

### Article history:

Received 6 September 2012

Received in revised form

15 April 2013

Accepted 2 June 2013

### Keywords:

Magnetic materials

Oxides

Nanostructures

Polymers

## ABSTRACT

A novel one-pot synthetic procedure to obtain magnetic hybrid nanostructured materials (HNM), based on magnetic spinel-metal-oxide (SMO) nanoparticles stabilized in ovoid-like carboxymethyl-cellulose (CMC)/cetyltrimethylammonium-bromide (CTAB) templates, is reported. The HNM were synthesized from the controlled hydrolysis of inorganic salts of Fe (II) and Fe (III) into aqueous dissolutions of CMC and CTAB. The synthesized HNM were characterized by transmission electron microscopy, Fourier transform infrared spectroscopy and static magnetic measurements. The experimental evidence suggests that, due to the competition between CTAB molecules and SMO nanoparticles to occupy CMC intermolecular sites nearby to its carboxylate functional groups, the size of both, SMO nanoparticles and ovoid-like CMC/CTAB templates can be tuned, varying the CTAB:SMO weight ratio. Moreover, it was found that the magnetic response of the HNM depends on the confinement degree of the SMO nanoparticles into the CMC/CTAB template. Hence, their magnetic characteristics can be adjusted controlling the size of the template, the quantity and distribution of the SMO nanoparticles within the template and their size.

© 2013 Elsevier B.V. All rights reserved.

\* Corresponding author. Universidad Ave. s/n, Cd. Universitaria, San Nicolás de los Garza, Nuevo León 66450, Mexico. Tel.: +52 (81) 8329 4000x1641/1521.

E-mail addresses: [marco.garzanr@uanl.edu.mx](mailto:marco.garzanr@uanl.edu.mx), [ingmarcogarza@gmail.com](mailto:ingmarcogarza@gmail.com) (M.A. Garza-Navarro).

## 1. Introduction

The preparation of nanostructured materials has made possible the development of many products focused, for example, in solving

some healthcare problems. Specifically, the application of hybrid nanostructured materials (HNM) to the diagnosis and therapeutic medicine has driven the publication of numerous articles about the synthesis of multimodal probes, biosensors, protein separators, drug carriers vehicles and dosifiers, assisting-agents for gene therapy, interfering RNA and tissue engineering, contrast agents for magnetic resonance, as well as hyperthermia inductors [1–9]. For instance, diverse approaches have been suggested for the preparation of HNM based on spinel-metal-oxide (SMO) nanostructures stabilized into asymmetric and sphere-like templates of polymers, such as polystyrene and poly(divinylbenzene), whose potential applications could focus on the preparation of multimodal probes, biosensors or hyperthermia inductors [6–8]. However, the solubility of such polymers into non-polar media restricts their use for these applications, unless the resultants HNM were subjected to secondary surface-modification processes. Instead, the use of water-soluble smart polymers as morphologically well-defined templates for the stabilization of SMO nanoparticles have gained a lot of attention, due to their versatility on the elaboration of drug carrier vehicles, whose delivery response could be triggered by either temperature or pH variations [9–11]. Among the reported polymers for this application, the use of polysaccharides and polypeptides is desirable, due to the degradation of their backbone in response to environmental stimuli or as a result of enzymatic reactions.

Correspondingly, the carboxymethyl-cellulose (CMC) is a semi-synthetic polysaccharide, derived from the natural polymer cellulose, which can be obtained from the partial substitution of cellulose native hydroxyl-methyl groups by carboxy-methyl groups [12]. The degree of substitution (DS) of these functional groups is usually reported as an average of carboxymethyl groups per monomer unit. Due to this substitution, the CMC has a polyanionic character at pH above 4, which is lost below this value since their carboxymethyl groups can be protonated.

The CMC is commonly commercialized as water-soluble sodium salt, which in aqueous dissolution sodium cations can be replaced by metallic ions, such as transition metal cations by a simple displacement reaction [13]. This feature has been useful for the synthesis of HNM based on CMC and copper (Cu), iron (Fe) or silver (Ag), departing from coordination complexes between CMC and the respectively metallic cations [13–16]. In addition, due to the poly-electrolyte character of CMC, it is feasible to prepare morphologically well-defined templates from the aggregation of its macromolecules, through the addition of cationic surfactants, such as cetyltrimethylammonium-bromide (CTAB), to aqueous dissolutions of the aforementioned polysaccharide [12,17,18]. The formation of such templates, and its morphology, depends on the ability of CMC and surfactants molecules to interact and to form coordination complexes at specific weight or molar CMC:surfactant ratios. These CMC/surfactant templates could be used to transport drugs as ibuprofen (iso-butyl-propanoic-phenolic acid) and others non-steroidal anti-inflammatory medications, since those drug molecules are susceptible to be adsorb onto polysaccharides chains, and whose delivery feature could be triggered by pH changes [19,20]. Moreover, these drug carrier vehicles could be driven by an externally applied magnetic field if the CMC/surfactant templates are previously loaded with magnetic particles, such as SMO nanostructures.

Accordingly, the aim of this contribution is to report on the preparation of magnetic HNM, using CMC/CTAB coordination complexes as morphologically well-defined templates for the stabilization of SMO nanoparticles following a one-pot synthetic procedure. The proposed synthetic procedure provides a novel approach on the preparation of advanced materials, which, unlike to previously reported approaches, can be performed under soft

chemistry conditions, using water-soluble precursors for the preparation of the magnetic HNM. Moreover, the proposed approach ensure the obtaining of magnetic HNM whose potential applications could focus on the development of drug carriers vehicles and dosifiers, biological separators, hyperthermia inductors, among others.

## 2. Experimental

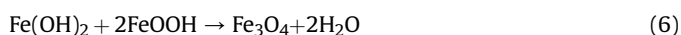
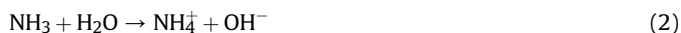
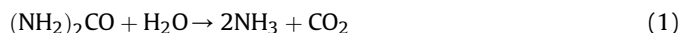
### 2.1. Materials

All chemical reagents, ferric chloride,  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , ferrous chloride,  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , urea [ $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ], CTAB and CMC ( $M_w = 250$  kDa,  $DS = 1.2$ ), were acquired from Aldrich Co. and were used as received without further treatment.

### 2.2. Synthesis procedure

Aqueous dissolutions of CMC, CTAB, inorganic salts ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}:\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , at molar ratio 2:1) and urea were prepared in deionized water (from Barnstead, EASYpure II system,  $\rho = 18$  M $\Omega$  cm) which was previously degassed by 10 min with oxygen-free nitrogen gas. These dissolutions were prepared, each, in a 10 mL volume, at the necessary concentrations to obtain HNM with CMC:CTAB:SMO weight relations of 1:50:0.25, 1:50:0.50 and 1:50:1, which will be referred to as HNM1, HNM2 and HNM3, respectively.

The synthesis procedure for the preparation of the HNM, was carried out as follows. First, a CMC and CTAB aqueous dissolution was placed, at 30 °C, into a 100 mL round-bottom three-neck-flask, and magnetically stirred by 10 min. Later, the inorganic salts dissolutions were added to the reactor and stirred by 20 min, followed by the addition of urea aqueous dissolution. The concentration of the urea aqueous dissolution was adjusted considering a  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}:\text{urea}$  molar relation of 1:150, as has been proposed elsewhere [21]. Then, the reactor was purged by 30 min with nitrogen gas and sealed to maintain the reaction under an oxygen-free atmosphere. Later, the temperature in the reactor was raised to 80 °C, and the reaction was kept under reflux conditions for 24 h, in order to accomplish the hydrolysis of inorganic salts and consequent SMO nanoparticles formation. As has been reported elsewhere, hydrolysis of inorganic salts, followed by SMO nanoparticles formation is, under these conditions, assisted by the thermal decomposition of urea. Thermal decomposition of urea and subsequent SMO nanoparticles formation can be described in six different steps, which are shown more explicitly in the following reactions [7,22]:



Once the synthesis was finished, colloidal orange-to-reddish dispersions (HNM samples) were obtained. The HNM samples were washed, employing cellulose dialysis tube (Fisherbrand, T3:

12.0–14.0 kDa MWCO) and deionized water (from Barnstead, EASYpure II system,  $\rho = 18 \text{ M}\Omega \text{ cm}$ ) for its further characterization.

### 2.3. Characterization

Crystalline and morphological characteristics of the HNM samples were studied by transmission electron microscopy (TEM), using a FEI TITAN G<sup>2</sup> 80–300, operated at 300 kV, and employing electron microscopy (EM) techniques such as bright field (BF) and Z-contrast (STEM) imaging as well as selected area electron diffraction (SAED). In order to characterize the synthesized HNM, using such electron microscopy techniques, the specimens were prepared placing 3 drops of the synthesized samples onto carbon-coated grids. The interactions among CMC functional groups, CTAB molecules and synthesized SMO nanoparticles were studied by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) using a Nicolet Thermo Scientific spectrometer. In this case, the preparation of the specimens was performed as follows: 6 drops of resultant samples were added to 60 mg of powdered potassium bromide (KBr, FTIR grade  $\geq 99\%$ ), mixed and dried at 60 °C for 24 h and analyzed. This procedure was also followed on the preparation of the specimens from aqueous dissolutions of CMC, CTAB and one prepared from both, in order to characterize them using this spectroscopic technique. Finally, the magnetic properties of overnight-dried powdered samples were measured using a Quantum Design PPMS-9, recording isothermal zero-field-cooled (ZFC) magnetization field-dependent curves at 2 and 300 K, and magnetization temperature-dependent ZFC and field-cooled (FC) curves, using a field strength of 100 Oe.

## 3. Results and discussion

### 3.1. Crystalline and morphological characterization

Fig. 1 shows EM images obtained from sample HNM1. Fig. 1(a) shows a low magnification BF image, which displays non-crystalline ovoid-like structures attributable to CMC/CTAB templates, with a size between 40 and 70 nm. Moreover, a STEM image of this zone reveals the presence of nanoparticles with sizes around 3 nm (brighter dots), which are dispersed in these templates [see Fig. 1(b)]. Fig. 1(c) shows a high magnification BF image obtained from a different zone of this sample, where the presence of quasi-spherical nanoparticles arranged into non-crystalline regions can be noticed; these regions can be identified as the ovoid-like CMC/CTAB templates. Fig. 1(d) shows a BF image of a nanoparticle, obtained from a zone of the lower-left corner of this CMC/CTAB template, where a regular crystalline arrangement can be observed. From such crystalline arrangement is possible to identify at least one of the family planes reported for SMO phases, such as magnetite and maghemite; this family is the {311}, according to the interplanar spacing reported for these spinel structures (JCPDS diffraction cards: 19-0629 and 39-1346). The spinel structure of the synthesized nanoparticles is confirmed by the SAED pattern [see Fig. 1(e)], obtained from the CMC/CTAB template showed in (c). In this pattern is possible to identify diffraction rings attributable to the family planes {400}, {422}, {533} or {530}, and {731} of the aforementioned SMO phases. Fig. 1(f) shows the particle size distribution of the SMO nanoparticles, which was estimated from BF and STEM images of this sample; this distribution have a center at 5.8 nm and a standard deviation of 2.5 nm.

Fig. 2 summarizes the crystalline and morphological characteristics observed in sample HNM2. Fig. 2(a)–(d) shows low magnification STEM images of nanoparticles (brighter dots) dispersed in darker backgrounds, which can be interpreted as CMC/CTAB templates. As one can see, CMC/CTAB templates display an ovoid-like

morphology and size from 300 to 700 nm, whereas the dispersed nanoparticles present a quasi-spherical morphology [see Fig. 2(e)]. Fig. 2(f) shows a high magnification BF image obtained from one of the nanoparticles showed in (e), where a regular crystalline arrangement is clearly observed. According to the interplanar spacing measured in this arrangement, it is possible to identify the family planes {311} of the spinel structures magnetite and maghemite. The spinel structure of the nanoparticles in this sample is confirmed by a SAED pattern [see inset in Fig. 2(f)], obtained from the zone showed in Fig. 2(e). In this pattern is possible to identify diffraction rings attributed to the family planes {400}, {422} and {444} reported for both SMO phases (JCPDS diffraction cards: 19-0629 and 39-1346). Fig. 2(g) shows the particle size distribution of the SMO nanoparticles, which was estimated from BF and STEM images of this sample; this distribution has a center at 8.9 nm and a standard deviation of 6.3 nm.

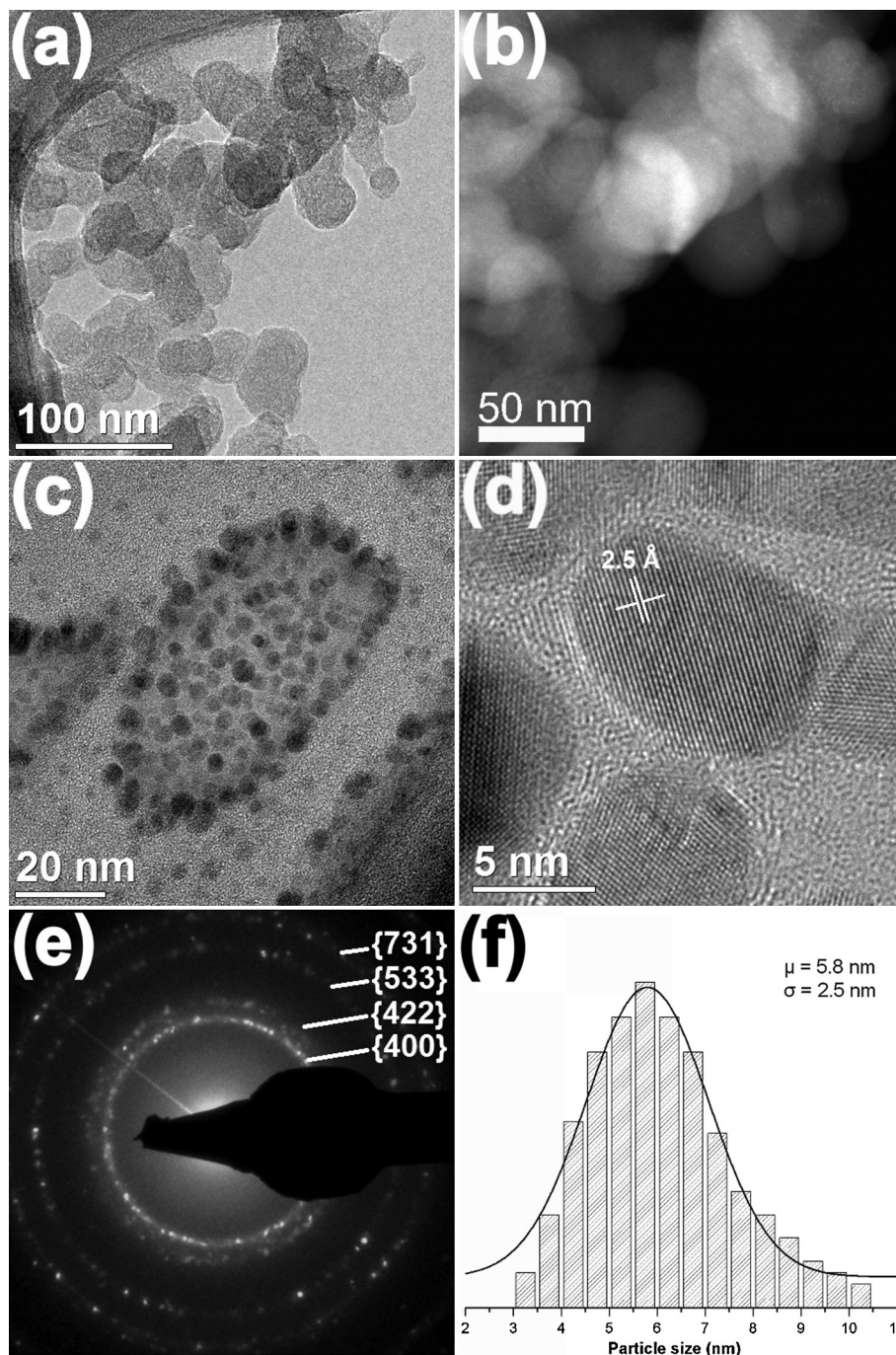
Fig. 3 shows images obtained from sample HNM3. Fig. 3(a) displays a STEM image where the presence of nanoparticles clusters is noticeable, and which seems to be embedded into a non-crystalline template. In addition, it is possible to notice that the nanoparticles in the clusters present quasi-spherical as well as rod-like morphologies [see Fig. 3(b)]. It is worth to mention that, in this sample, we do not observe the presence of any ovoid-like nor any other morphologically well-defined CMC/CTAB templates, where nanoparticles were dispersed. From the interplanar spacing measurements [see Fig. 3(c)] and SAED pattern [see Fig. 3(d)], obtained from the nanoparticles cluster showed in (b), it is possible to identify the family planes {311}, {422} and {440} for both magnetite and maghemite.

From these results is possible to state that as the concentration of the inorganic salts increases, in order to increase the nanoparticles weight content in the samples, the size of the CMC/CTAB templates increases and its well-defined ovoid-like morphology is lost. In addition, it can be notice that the particle size and distribution of the synthesized SMO nanoparticles increase as the concentration of inorganic salts increases, along with variations in their morphology. In order to elucidate the synergetic interplay among CMC, CTAB, inorganic salts and SMO nanoparticles on the morphology of the synthesized HNM, we proceeded to characterize the synthesized samples by means of the FTIR technique.

### 3.2. FTIR characterization

Fig. 4 shows the FTIR spectra of the samples HNM1, HNM2, HNM3, as well as the ones from the pure CMC and CTAB employed in this investigation. This figure also shows the FTIR spectrum obtained from an aqueous dissolution of both (CMCTA), which was prepared following the synthesis procedure for the HNM preparation, without the addition of neither inorganic salts nor urea aqueous dissolutions. Fig. 4(a) shows the spectra of the synthesized HNM and CMCTA, which display bands attributable to vibrations of functional groups of both CMC and CTAB, as has been reported elsewhere [13,15,16,23–25]. Moreover, in Fig. 4(b) it is possible to observe that the CMCTA spectrum displays a shift of the band assigned to the asymmetrical stretching of the carboxylate groups ( $\text{RCOO}^-$ ) of CMC, with respect to that obtained for pure CMC, from  $1600$  to  $\sim 1630 \text{ cm}^{-1}$ ; as well as the disappearance of the band at  $1421 \text{ cm}^{-1}$ , assigned to the symmetric stretching of these functional groups. In addition, the HNM spectra show that the band assigned to  $\text{RCOO}^-$  asymmetrical stretching split in two, at  $\sim 1662$  and  $\sim 1628 \text{ cm}^{-1}$ , which also depict a progressive red-shift as nanoparticles weight content increases; the band assigned to  $\text{RCOO}^-$  symmetrical stretching also displays a progressive red-shift to  $\sim 1400 \text{ cm}^{-1}$  as nanoparticles weight content increases. It is also possible to notice the disappearance of the bands at  $1327 \text{ cm}^{-1}$ ,



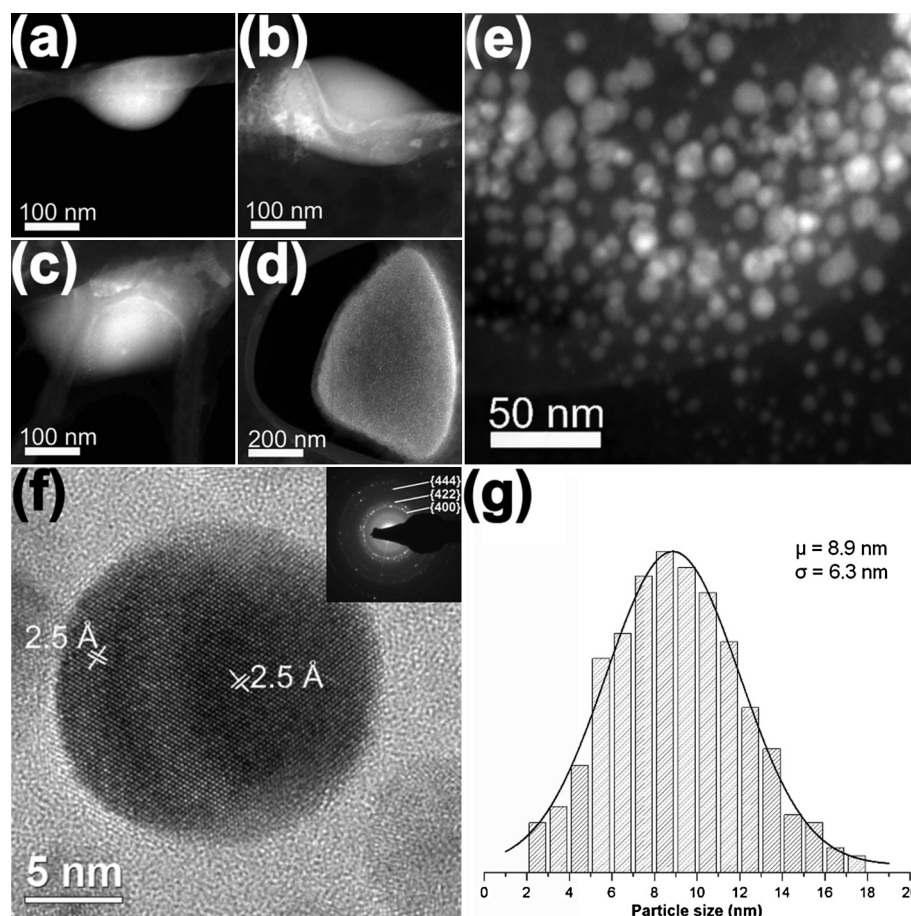


**Fig. 1.** EM images obtained from sample HNM1 that show: (a) BF image of ovoid-like CMC/CTAB templates; (b) STEM image that reveals the presence of SMO nanoparticles dispersed in the ovoid-like CMC/CTAB templates; (c) BF image of quasi-spherical SMO nanoparticles arranged in an ovoid-like CMC/CTAB template; (d) high magnification BF image of a quasi-spherical SMO nanoparticle dispersed in the CMC/CTAB template showed in (c); (e) indexed SAED pattern obtained from the template showed in (c); and (f) particle size distribution of the SMO nanoparticles.

assigned to the bending vibration of  $\text{—C—CH}$  and  $\text{O—CH—}$  bonds, as well as that at  $1115$  and  $1060\text{ cm}^{-1}$ , assigned to stretching vibration of  $\text{C—O}$  and  $\text{C—O—C}$  bonds, respectively, on carboxymethyl ( $\text{RCH}_2\text{OCOO—}$ ) functional groups.

In addition, spectra of the synthesized HNM samples and CMCTA display bands in the region of the  $\text{CH}_2$  symmetric and asymmetric vibrations ( $3000\text{—}2800\text{ cm}^{-1}$ ), attributed to the CTAB [see Fig. 4(a)], as well as those at  $1487$  and  $1431\text{ cm}^{-1}$ , assigned to the asymmetric and symmetric stretching, respectively, of methylene moiety ( $\text{—N}^+\text{—CH}_3$ ) on the polar head of CTAB molecules [see

Fig. 4(c)]. In Fig. 4(c) can be also observed that the bands at  $1473$  and  $1463\text{ cm}^{-1}$ , attributed to  $\text{CH}_2$  scissoring vibration, and at  $731\text{ cm}^{-1}$  and  $719\text{ cm}^{-1}$ , assigned to the rocking vibration of the methylene chain ( $\text{—CH}_2\text{—}$ ) $_n$ , do not present significant shifts with respect to their position in the pure CTAB spectrum. However, it is noticeable that the bands at  $1396$  and  $1383\text{ cm}^{-1}$ , assigned to  $\text{CH}_2$  scissoring vibration, as well as some of the bands associated to the vibrations of the  $\text{C—N}^+$ , at  $1244$ ,  $1068$ ,  $1038$ ,  $1013$ ,  $982$ ,  $960$ ,  $937$ ,  $912$  and  $830\text{ cm}^{-1}$ , are shifted or disappeared in the HNM spectra.



**Fig. 2.** EM images obtained from sample HNM2 that show: (a)–(d) STEM images of SMO nanoparticles dispersed in large ovoid-like CMC/CTAB templates; (e) high magnification STEM image obtained from the lower-right corner of the CMC/CTAB template showed in (d); (f) high magnification BF image of a SMO nanoparticle, selected from the zone showed in (e) [inset: indexed SAED pattern obtained from the zone showed in (e)]; and (g) particle size distribution of the SMO nanoparticles.

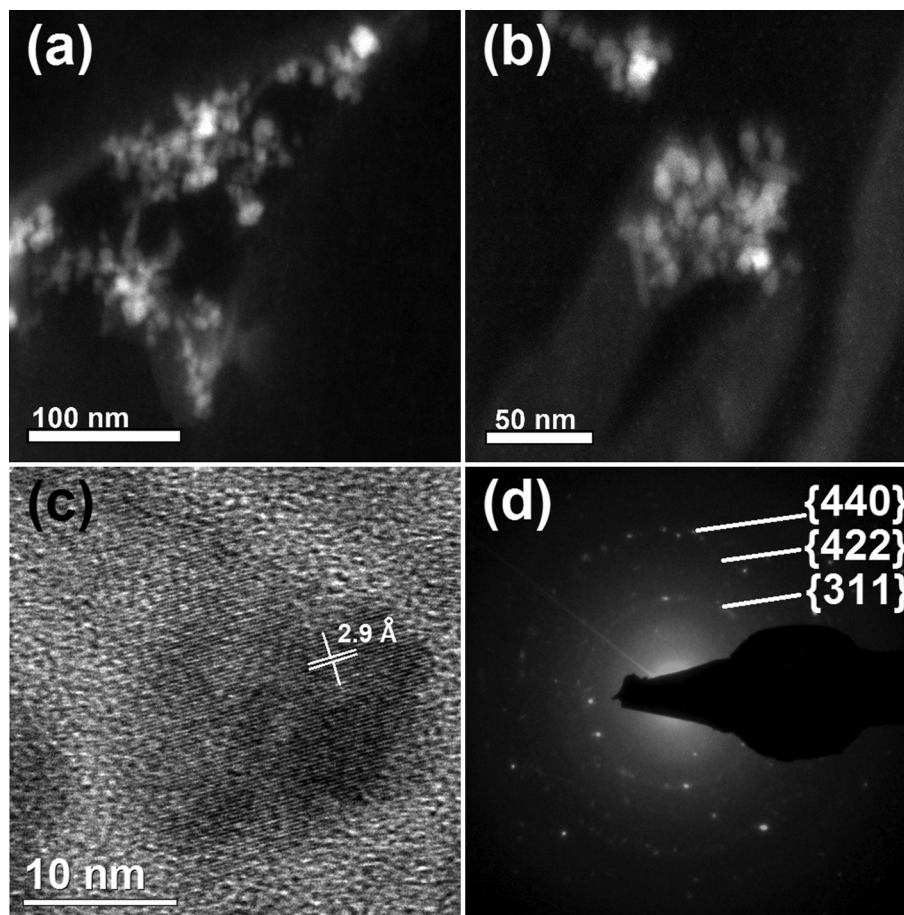
From the observed features at HNM and CMCTA spectra, it is possible to argue that shifts or disappearance of the bands related to vibrations of  $\text{RCH}_2\text{OCOO}^-$  functional groups, as well as those assigned to the vibrations of the  $\text{C}-\text{N}^+$  bonds, suggest the formation of complexes between CMC and CTAB molecules [23–25]. In addition, the spitting of the band related to asymmetric stretching of  $\text{RCOO}^-$  and the red-shift of the band assigned to its symmetrical vibration in the HNM spectra, points to the adsorption of CMC chains onto the surface of SMO nanoparticles [15,16,26]; as it was indicated above, the spectrum obtained from CMCTA does not displays the splitting of the aforementioned band, but it is shifted to higher wavenumbers. Hence, it is safe to argue that there is a competition between CTAB molecules and SMO nanoparticles to occupy CMC intermolecular sites, nearby to its  $\text{RCH}_2\text{OCOO}^-$  functional groups. Furthermore, the presence of the doublet at  $731\text{ cm}^{-1}$  and  $719\text{ cm}^{-1}$ , assigned to the rocking vibration of  $(-\text{CH}_2-)_n$ , as well as the progressive red-shift of the band attributed to  $\text{CH}_2$  scissoring vibration, from  $1383$  to  $\sim 1360\text{ cm}^{-1}$ , as nanoparticles weight content increase [see Fig. 4(c)], suggests the formation of a compact array of CTAB chains that could be surrounding SMO nanoparticles [23–25]. Accordingly, the shift or disappearance of the bands related to the vibrations of the  $\text{C}-\text{N}^+$  bonds could be also attributed to the decoration of SMO nanoparticles with CTAB molecules [23].

On the basis of the aforementioned experimental evidence and the consulted literature, we suggest that the synthesis of the HNM occurs as follows [12,17,18]. The polyelectrolytic character of CMC

makes feasible the formation of coordination complexes with molecules of cationic surfactant as CTAB. This occurs at certain concentration, known as critical aggregation concentration ( $c_{ac}$ ), which, as critical micelle concentration of the cationic surfactant, is temperature-dependent. In addition, at concentration above  $c_{ac}$ , anionic groups, such as the carboxylate groups ( $-\text{COO}^-$ ) in CMC, are saturated and the molecules of the cationic surfactant are no longer able to bind to the polyelectrolyte molecules; this situation allows the formation of micelles of cationic surfactant. Consequently, these micelles can be adsorbed onto the polyelectrolyte molecules thus forming aggregates of polyelectrolyte chains on adsorbed micelles; this situation leads to the formation of CMC/CTAB templates. These features are shown in Fig. 5, where the formation of CMC + CTAB complexes and subsequent CMC/CTAB templates is illustrated.

In addition, CMC is capable to form coordination complexes with metal cations, which occur from a displacement and replacement reaction of  $\text{Na}^+$  [11,13]. Addition of metal cations, from inorganic salts, to aqueous dissolutions of CMC + CTAB dissolution reduces the electrostatic attraction among  $-\text{COO}^-$  radicals of the CMC and the functional groups in the polar head of the cationic surfactant ( $\text{CTA}^+$ ), due to its competitive interaction to occupy intermolecular sites nearby to the anionic radicals of the CMC [12]. This phenomenon leads to a reduction on the CTAB chains that can form complexes with the CMC chains, as the concentration of inorganic salts, consequently metal cations in dissolution, increases. Thus, the degree of interaction between oppositely charged





**Fig. 3.** EM image obtained from sample HNM3 that shows: (a) STEM image of nanoparticles clusters embedded in an amorphous matrix; (b) high magnification STEM image taken from a selected zone of this sample; (c) high magnification BF image of a SMO nanoparticle, selected from the zone showed in (b); and (d) indexed SAED pattern obtained from the nanoparticles cluster showed in (b).

species for the formation of CMC/CTAB templates is inversely proportional to the inorganic salts concentration added to the system [12,18]. These features are illustrated in Fig. 5, where the formation of CMC/CTAB templates is avoided when the inorganic salts are added and its concentration is progressively increased for the synthesis of the samples HNM1, HNM2 and HNM3.

Moreover, at certain concentration of inorganic salts added to the CMC + CTAB dissolution, the presence of metal cations affects the size of CMC/CTAB templates [12,18]. This suggests that, as the proposed reaction takes place, the interaction among  $\text{CTA}^+$  and  $\text{COO}^-$  radicals is overcome by the affinity of the latter and the metal cations, allowing, at certain CTAB:SMO weight ratios (50:0.25 and 50:0.50), the formation of ovoid-like CMC/CTAB templates, where SMO nanoparticles can nucleate and grow too. In addition, as it was discussed in this section, the likely interaction between  $\text{CTA}^+$  and the surface of SMO nanoparticles could inhibit the interaction between the latter and CMC chains, which could explain the variations on the morphology, size and distribution of SMO nanoparticles as inorganic salts concentration increases.

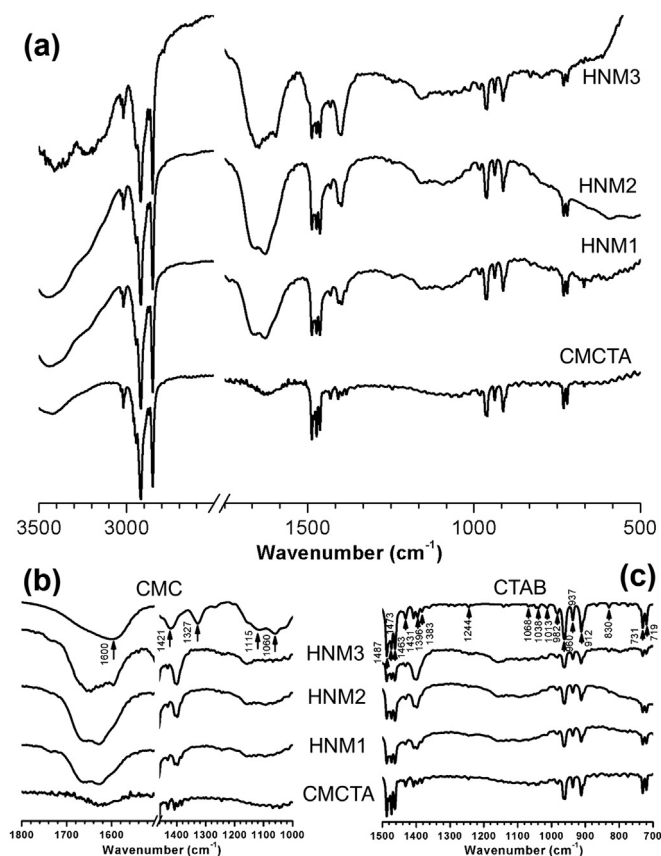
### 3.3. Magnetic characterization

Fig. 6 shows the magnetization field-dependent,  $\sigma(H)$ , curves measured from samples HNM1, HNM2 and HNM3 at temperatures indicated in the graphs. As one can see in the  $\sigma(H)$  curves obtained at 2 K, the synthesized HNM samples display a ferromagnetic character, showing hysteretic features such as coercivities ( $H_C$ ) of

3.22 kOe, for samples HNM1 and HNM2, and 535.93 Oe for HNM3, as well as remanences ( $\sigma_R$ ) of  $0.03 \text{ emu g}^{-1}$ ,  $0.06 \text{ emu g}^{-1}$  and  $0.58 \text{ emu g}^{-1}$  for HNM1, HNM2 and HNM3, respectively. The samples HNM1, HNM2 and HNM3 also display saturations ( $\sigma_S$ ) of  $0.34 \text{ emu g}^{-1}$ ,  $0.72 \text{ emu g}^{-1}$  and  $3.23 \text{ emu g}^{-1}$ , respectively; it is worth to mention that the saturation of the samples was calculated from an extrapolation of its initial magnetization curve (not shown) to infinite field. From these results it is possible to indicate that the magnitude of the remanence ratio ( $\sigma_R/\sigma_S$ ) of 0.09, 0.08 and 0.18 for the samples HNM1, HNM2 and HNM3, respectively, is less than that expected for non-interactive magnetic nanoparticles with uniaxial anisotropy ( $\sigma_R/\sigma_S = 0.5$ ), and inferior to that expected from nanoparticles with cubic anisotropy ( $\sigma_R/\sigma_S = 0.8$ ), such as the SMO crystals [27–30].

The reduced values of  $\sigma_R/\sigma_S$ , as well as the absence of saturation even at magnetic fields as high as 50 kOe, can be attributed to an increase on the magnetic anisotropy of nanoparticles due to its large surface/volume ratio [31–36]. Accordingly, large surface/volume ratios on SMO nanoparticles impose anisotropic effects such as that related to surface-to-core exchange among non-collinearly arranged spins on nanoparticles surface and ferrimagnetically arranged spins at its core. Following this model, surface spins cannot be co-linearly arranged with their counterparts at the nanoparticles' core, hence its contribution to the magnetization of the nanoparticles cannot be significant.

Moreover, at 300 K the  $\sigma(H)$  curves of HNM1 and HNM2 depict a complete absence of hysteretic characteristics [see Fig. 6(a) and



**Fig. 4.** Image that shows: (a) FTIR spectra obtained, from bottom to top, from the samples CMCTA, HNM1, HNM2 and HNM3; (b) comparison of the FTIR spectra obtained, from bottom to top, from the samples CMCTA, HNM1, HNM2 and HNM3, and that recorded from the native CMC; (c) comparison of the FTIR spectra obtained, from bottom to top, from samples CMCTA, HNM1, HNM2 and HNM3 with that recorded from native CTAB.

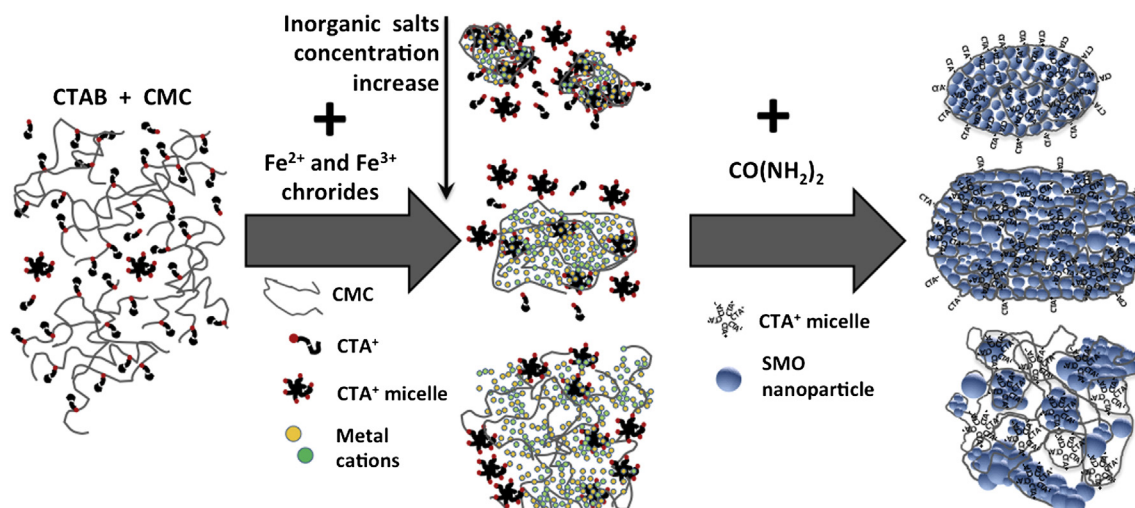
[b)], which can be understood as the magnetic response of nanoparticles under the superparamagnetic regime [37]. However, at 300 K the  $\sigma(H)$  curve of HNM3 [see Fig. 6(c)] displays a  $\sigma_R = 0.27 \text{ emu g}^{-1}$ , although that at this temperature it shows  $H_C = 0.0 \text{ Oe}$ . Such feature is not consistent with that expected for a

system of nanoparticles under superparamagnetic regime, but with that observed in nanoparticles systems whose response is led by the coupling among their magnetic moments, due to the aggregation of nanoparticles [38,39]. This magnetic contribution increases the magnitude of the energetic barrier over which the re-orientation of the nanoparticles' magnetic moments occurs. Thus, at zero applied field and 300 K, the thermal energy by itself is not capable to overcome the energetic barrier imposed by the nanoparticles magnetic coupling.

Fig. 7 shows the magnetization temperature-dependent,  $\sigma(T)$ , curves measured under ZFC and FC conditions from samples HNM1, HNM2 and HNM3. As it can be observed, in all cases, ZFC curves depict an increment on the magnitude of the magnetization as a function of temperature until it reaches a maximum; as it is noticed, after such maximum the curves display a decrement on the magnitude of magnetization. This behavior can be explained as follow [38,39]. At low temperature, nanoparticles' magnetic moments are blocked on its more energetically favorable direction, depending on the anisotropic contributions in the system, such as their magneto-crystalline anisotropy. Nonetheless, as temperature increases, the thermal energy becomes significant to relax their magnetic moments into the direction imposed by the applied magnetic field. Hence, the increment described by the ZFC curves can be associated to the relaxation of the nanoparticles' magnetic moments over their energetic barrier. Accordingly, it is safe to argue that this energetic barrier is overcome by the entire nanoparticles' population at the temperature where the ZFC curves exhibit its maximum. This temperature is known as blocking temperature,  $T_B$ . In such case,  $T_B$  of samples HNM1 and HNM2 is 48 K and 45 K, respectively.

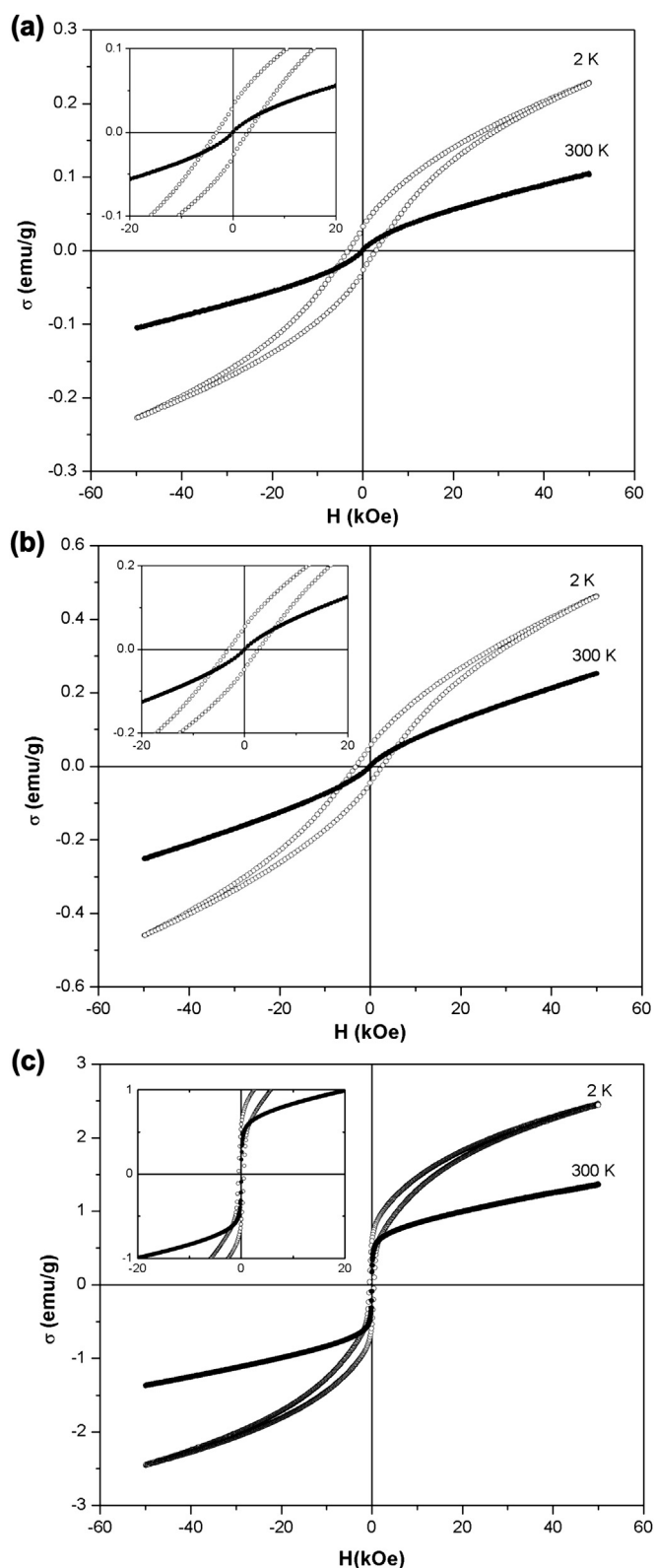
However, as temperature continues to increase above  $T_B$ , the thermal energy can surpass the magnetic work that the applied field expends on the re-orientation of nanoparticles' magnetic moments. Then, the re-orientation of these magnetic moments no longer follows to the applied field, instead, they rapidly fluctuate among several metastable states due to the induced thermal energy. Thus, the decrease on the magnetization at the ZFC curves can be attributed to the passage of the system into the superparamagnetic regime [38,39].

Moreover, the ZFC curves of samples HNM1 and HNM2 depict inflections at 135, 190 and 255 K, as well as at 115, 165 and 205 K, respectively, which, following the aforementioned reasoning, suggest the existence of blocking processes of nanoparticles

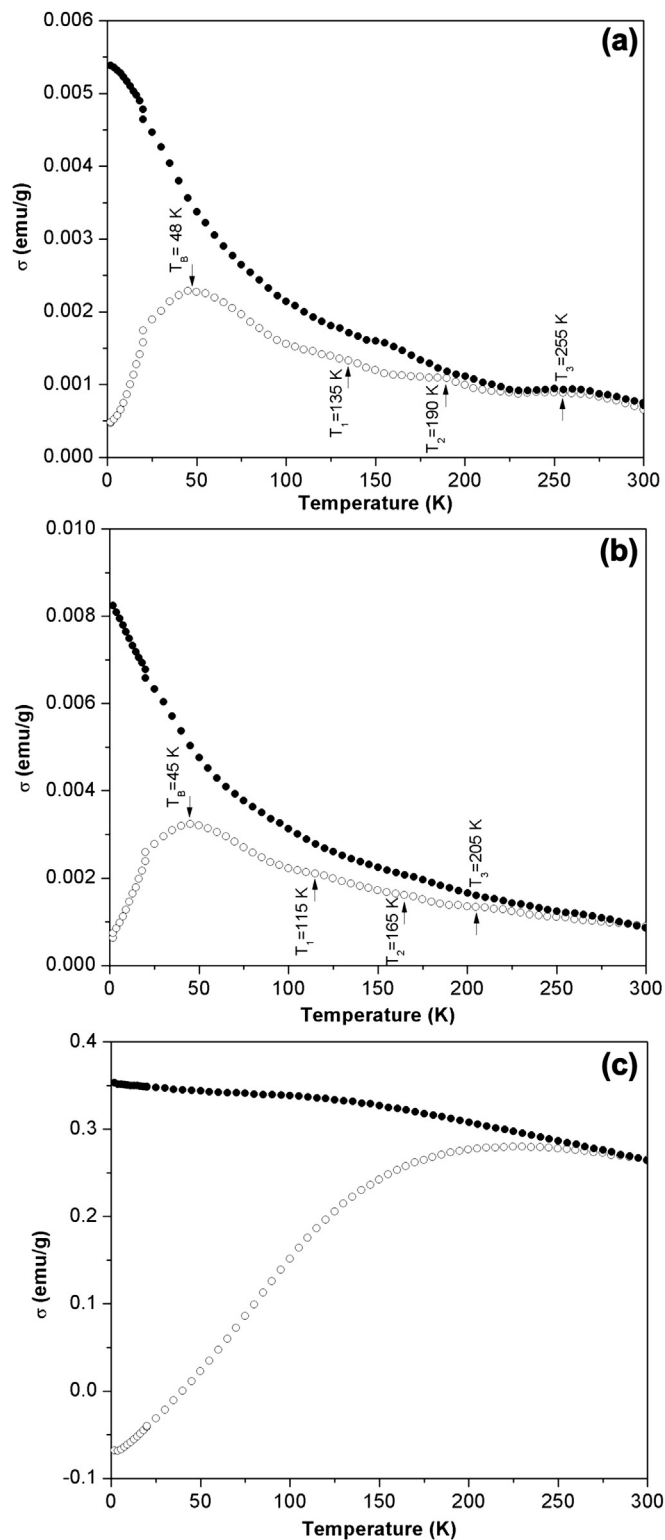


**Fig. 5.** Schematic that represents the proposed mechanism for the synthesis of the magnetic HNM.





**Fig. 6.**  $\sigma(H)$  curves measured at the indicated temperatures from samples (a) HNM1, (b) HNM2 and (c) HNM3. Inset in graphs shows a comparison between the  $\sigma(H)$  curves measured at the correspondent temperature in the indicated interval. Units of the axes in the insets are the same as those shown in the figure.



**Fig. 7.**  $\sigma(T)$  curves measured under ZFC (open circles) and FC (solid circles) conditions from samples (a) HNM1, (b) HNM2 and (c) HNM3, using a constant field strength of 100 Oe.

populations whose “magnetic neighborhood” differs from that related to the populations at its correspondent  $T_B$  [see Fig. 7(a) and (b)]. Therefore, considering the experimental evidence obtained from the EM and FTIR techniques, it is safe to argue that the magnetic response of these HNM samples depends on the confinement

degree of the SMO nanoparticles into the CMC/CTAB templates, which can be associated to the size of such templates, the quantity and distribution of the nanoparticles within the templates, and their size.

In addition, as Fig. 7(c) shows, the width of the ZFC curve of the sample HNM3 is wider than that of the ZFC curves measured from the other HNM samples, as well as it does not show any maximum attributable to  $T_B$ . This means that, in the temperature interval used for this measurement, the re-orientation of the nanoparticles' magnetic moments is mainly led by the applied magnetic field. Furthermore, this feature also suggests the existence of a wider distribution of energetic barriers than that observed in the samples HNM1 and HNM2. Thus, based on the experimental evidence obtained from EM images of sample HNM3, it is possible to state that the increment on the width of such distribution is related to anisotropic contributions, such as magnetic interaction among particles, due to the formation of SMO nanoparticles aggregates, as well as to the different size and morphology of the SMO nanoparticles in the sample [35,39].

On the other hand, as Fig. 7(a)–(c) shows, there is a remarkable irreversibility between ZFC and FC curves of the samples HNM1, HNM2 and HNM3, respectively. This irreversibility can be understood as the ferromagnetic response of blocked surface spins that are oriented in the direction of the applied field-cooled [39]. This means that, as temperature decreases during the FC measurement, the re-orientation of the surface spins can be “frozen” in the direction of the applied field-cooled, and contributes to the magnetization of the sample. Moreover, the FC curves of samples HNM1 and HNM2 describe a monotonous increment of the magnetization as temperature decrease below its  $T_B$ . This characteristic can be related to the absence of significant magnetic interaction among nanoparticles such as dipole-dipole, among particles in close contact, or due to exchange among nanoparticles that forms aggregates [35]. On the contrary, the FC curve of sample HNM3 describes a plateau-like feature as temperature decreases. Accordingly, the magnetic interaction among particles can impose an energetic barrier that blocks the re-orientation of their magnetic moments at low temperatures, avoiding the monotonous increment of the magnetization as temperature decreases [39].

#### 4. Conclusions

In this contribution a novel one-pot synthetic procedure to obtain magnetic HNM, using CMC/CTAB coordination complexes as templates for the stabilization of SMO nanoparticles was reported. The experimental results obtained from the employed EM techniques (BF, STEM and SAED) show that the crystalline structure of the synthesized nanoparticles can be related to that reported for the spinel phases magnetite or maghemite. Moreover, we also find that its morphology, size and distribution depend on the CTAB:SMO weight ratio used on the HNM preparation. In addition, it was observed that the size of the ovoid-like CMC/CTAB templates varies by increasing the weight content of SMO nanoparticles in the HNM. Experimental evidence obtained from FTIR technique suggests that the variations on the size and distribution of SMO nanoparticles, as well as on the size and formation of ovoid-like CMC/CTAB templates, occur due to the competition between CTAB molecules and SMO nanoparticles to occupy CMC intermolecular sites nearby to its  $\text{RCH}_2\text{OCOO}^-$  functional groups. Furthermore, it was possible to observe that the magnetic response of the HNM depends on the confinement degree of the SMO nanoparticles into the CMC/CTAB template. Hence, the magnetic characteristics of the HNM can be

tuned varying the CTAB:SMO weight ratio, in order to modify the size of the CMC/CTAB templates, the quantity and the distribution of the SMO nanoparticles within the template and their size. Thus, the synthesized HNM provided a novel approach on the preparation of advanced materials, whose potential applications could focus on the development of drug carriers vehicles and dosifiers, as well as hyperthermia inductors.

#### Acknowledgments

This research was supported by CONACYT-Mexico, project num. 153482, and by PAICYT-UANL fund. The authors also acknowledge the assistance given by Dr. D. Bueno-Baqués.

#### References

- [1] S.-W. Cao, Y.-J. Zhu, M.-Y. Ma, L. Li, L. Zhang, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 1851–1856.
- [2] D.-H. Kim, D.E. Nikles, D.T. Johnson, C.S. Brazel, *J. Magn. Mater.* 320 (2010) 2390–2396.
- [3] E. Ruiz-Hernandez, A. Baeza, M.A. Vallet-Regí, *ACS Nano* 5 (2011) 1259–1266.
- [4] J. Shi, A.R. Votruba, O.C. Farokhzad, R. Langer, *Nano Lett.* 10 (2010) 3223–3230.
- [5] Y. Wang, H. Xu, Y. Ma, F. Guo, F. Wang, D. Shi, *Langmuir* 27 (2011) 7207–7212.
- [6] K.Y. van Berkel, A.M. Piekarski, P.H. Kierstead, E.D. Pressly, P.C. Ray, C.J. Hawker, *Macromolecules* 42 (2009) 1425–1427.
- [7] S. Chaleawert-umpon, N. Pimpha, *Mater. Chem. Phys.* 135 (2012) 1–5.
- [8] Y. Wang, F. Xu, C. Zhang, D. Lei, Y. Tang, H. Xu, Z. Zhang, H. Lu, X. Du, G.-Y. Yang, *Nanomed. Nanotechnol. Biol. Med.* 7 (2011) 1009–1019.
- [9] P. Qiu, C. Jensen, N. Charity, R. Towner, C. Mao, *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 17724–17732.
- [10] A.N. Zelikin, *ACS Nano* 4 (2010) 2494–2509.
- [11] J. Tan, R. Liu, W. Wang, W. Liu, Y. Tian, M. Wu, Y. Huang, *Langmuir* 26 (2010) 2093–2098.
- [12] T. Chakraborty, I. Chakraborty, S. Ghosh, *Langmuir* 22 (2006) 9905–9913.
- [13] M.N. Nadagouda, R.S. Varma, *Biomacromolecules* 8 (2007) 2762–2767.
- [14] F. He, D. Zhao, *Environ. Sci. Technol.* 41 (2007) 6216–6221.
- [15] F. He, D. Zhao, J. Liu, C.B. Roberts, *Ind. Eng. Chem. Res.* 46 (2007) 29–34.
- [16] J. Liu, F. He, T.M. Gunn, D. Zhao, C.B. Roberts, *Langmuir* 25 (2009) 7116–7128.
- [17] L.B.R. Castro, K.V. Soares, A.F. Naves, A.M. Carmona-Ribeiro, D.F.S. Petri, *Ind. Eng. Chem. Res.* 43 (2004) 7774–7779.
- [18] S. Trabelsi, E. Raspaud, D. Langevin, *Langmuir* 23 (2007) 10053–10062.
- [19] J. Li, S. Yu, P. Yao, M. Jiang, *Langmuir* 24 (2008) 3486–3492.
- [20] X. Qiu, S. Leporatti, E. Donath, H. Möhwald, *Langmuir* 17 (2001) 5375–5380.
- [21] I.J. Bruce, J. Taylor, M. Todd, M. Davies, E. Borioni, C. Sangregorio, T. Sen, *J. Magn. Mater.* 284 (2004) 145–160.
- [22] S. Lian, E. Wang, Z. Kang, Y. Bai, L. Gao, M. Jiang, C. Hu, L. Xu, *Solid State Commun.* 129 (2004) 485–490.
- [23] W. Cheng, S. Dong, E. Wang, *Langmuir* 19 (2003) 9434–9439.
- [24] S.K. Mehta, S. Kumar, S. Chaudhary, K.K. Bhasin, M. Gradzielski, *Nanoscale Res. Lett.* 4 (2009) 17–28.
- [25] T.K. Sau, C.J. Murphy, *Langmuir* 21 (2005) 2923–2929.
- [26] A. Zhu, L. Yuan, T. Liao, *Int. J. Pharm.* 350 (2008) 361–368.
- [27] V.L. Calero-DelC, C. Rinaldi, *J. Magn. Mater.* 314 (2007) 60–67.
- [28] T. Ibusuki, S. Kojima, O. Kitakami, Y. Shimada, *IEEE Trans. Magn.* 37 (2001) 2223–2225.
- [29] J.L. López, H.-D. Pfannes, R. Paniago, J.P. Sinnecker, M.A. Novak, *J. Magn. Mater.* 320 (2008) e327–e330.
- [30] K. Maaz, A. Mumtaz, S.K. Hasanain, A. Ceylan, *J. Magn. Mater.* 308 (2007) 289–295.
- [31] J.M.D. Coey, *Phys. Rev. Lett.* 27 (1971) 1140–1142.
- [32] F. Gazeau, E. Dubois, E. Hennon, R. Perzynski, Y.L. Raikher, *Europhys. Lett.* 40 (1997) 575–580.
- [33] R.H. Kodama, *J. Magn. Mater.* 200 (1999) 359–372.
- [34] D. Lin, A.C. Nunes, C.F. Majkrzak, A.E. Berkowitz, *J. Magn. Mater.* 145 (1995) 343–348.
- [35] B. Martínez, A. Roig, X. Obradors, E. Molins, A. Rouanet, C. Monty, *J. Appl. Phys.* 79 (1996) 2580–2586.
- [36] R.D.K. Misra, S. Gubbala, A. Kale, W.F. Egelhoff, *Mater. Sci. Eng. B* 111 (2004) 164–174.
- [37] D.L. Leslie-Pelecky, R.D. Rieke, *Chem. Mater.* 8 (1996) 1770–1783.
- [38] M.A. Garza-Navarro, M.E. Reyes-Melo, V. González-González, C. Guerrero-Salazar, U. Ortiz-Méndez, *J. Appl. Polym. Sci.* 123 (2012) 2154–2161.
- [39] M.A. Garza-Navarro, A. Torres-Castro, D.I. García-Gutiérrez, L. Ortiz-Rivera, Y.C. Wang, V.A. González-González, *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 17574–17579.

# Hybrid nanostructured materials with tunable magnetic characteristics

Nubia E. Torres-Martínez · M. A. Garza-Navarro ·  
Domingo García-Gutiérrez · Virgilio A. González-González ·  
Alejandro Torres-Castro · U. Ortiz-Méndez

Received: 14 August 2014 / Accepted: 13 November 2014  
© Springer Science+Business Media Dordrecht 2014

**Abstract** We report on the development of hybrid nanostructured materials (HNM) based on spinel-metal-oxide nanoparticles (SMON) stabilized in carboxymethyl-cellulose (CMC)/cetyltrimethyl-ammonium-bromide (CTAB) templates, with tunable magnetic characteristics. These HNM were synthesized using a one-pot chemical approach to obtain CMC/CTAB templates with controllable size and morphology, where the SMON could be densely arranged. The synthesized HNM were characterized by transmission electron microscopy and its related techniques, such as bright field (BF) and Z-contrast (HAADF-STEM) imaging, and selected area electron diffraction, as well as static magnetic measuring. Experimental evidence suggests that the morphology and size of the CMC/CTAB templates are highly dependent on the weight ratio of CTAB:SMON, as well as the hydration days of the

CMC that is used for the synthesis of the HNM. Controlling these parameters allows modifying the density of the SMON arrangement in the CMC/CTAB templates. Moreover, magnetic features such as remanence, coercivity, and blocking/de-blocking processes of the particles' magnetic moments are highly dependent on the interactions among the SMON assembled in the templates. Hence, the magnetic characteristics of HNM can be modulated or tuned by controlling the manner the SMON are arranged within the CMC/CTAB templates.

**Keywords** Spinel-metal-oxide · Nanoparticles · Carboxymethyl-cellulose · Cetyltrimethylammonium-bromide · Organic template

## Introduction

Hybrid nanostructured materials (HNM) have attracted the attention of the scientific community due to the fact that these properties can be tuned from the control of the synergistic interactions among its components. Specifically, the use of magnetic HNM for medical and biotechnological applications has increased the number of reported synthesis routes to obtain multifunctional nanostructures useful as biosensors, protein separators, contrast agent for MRI, drug carriers and dosifiers, and hyperthermia inductors (Anirudhan et al. 2014; Cao et al. 2008; Chaleawler-tumpon and Pimpha

N. E. Torres-Martínez · M. A. Garza-Navarro (✉) ·  
D. García-Gutiérrez · V. A. González-González ·  
A. Torres-Castro · U. Ortiz-Méndez  
Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica, Universidad  
Autónoma de Nuevo León, Av. Universidad s/n, Cd.  
Universitaria, 66451 San Nicolás de los Garza,  
Nuevo León, Mexico  
e-mail: marco.garzanr@uanl.edu.mx

M. A. Garza-Navarro · D. García-Gutiérrez ·  
V. A. González-González · A. Torres-Castro ·  
U. Ortiz-Méndez  
Centro de Innovación, Investigación y Desarrollo en  
Ingeniería y Tecnología, Universidad Autónoma de  
Nuevo León, 66600 Apodaca, Nuevo León, Mexico

2012; Covaliu et al. 2013; Kim et al. 2010; Ruiz-Hernández et al. 2011; Sivakumar et al. 2013; Xie and Zhang 2011; Zhang et al. 2012; Zhu et al. 2013). These approaches usually suggest the preparation of HNM using assemblies of spinel-metal-oxide nanoparticles (SMON) into organic or inorganic polymeric templates. Among others, it has been proposed the use of silica, poly(ethylene glycol), amphiphilic copolymers as methoxy-poly(ethylene glycol)-co-poly(D,L-lactic acid) (mPEG-PLA), and polyvinylpyrrolidone (Cao et al. 2008; Chaleawlerthumpon and Pimpha 2012; Covaliu et al. 2013; Kim et al. 2010; Ruiz-Hernández et al. 2011; Sivakumar et al. 2013; Xie and Zhang 2011; Zhang et al. 2012), as well as semi-synthetic polymers as chitosan and carboxymethyl-cellulose (Anirudhan et al. 2014; Zhu et al. 2013). In these approaches, HNM are usually prepared following *ex situ* routes, where the SMON are synthesized and dispersed into organic and aqueous media in the presence of polymeric template. Nonetheless, by the *ex situ* synthesis of HNM is difficult to control the manner the SMON assemblies are formed in the templates; hence it is also difficult to adjust its magnetic properties.

Accordingly, our research group previously reported that the use of *in situ* approaches provides better control on the formation of SMON assemblies into polymeric templates (Torres-Martínez et al. 2013). Following an *in situ* route, it was possible to synthesize magnetic HNM, using carboxymethyl-cellulose/cetyltrimethylammonium-bromide coordination complexes as templates (CMC/CTAB templates) for the stabilization of SMON. It was reported that the morphology and size of the CMC/CTAB templates depend on the CTAB:SMON weight ratio used by the synthesis of the HNM. Variations on the morphology and size of these templates occur due to the competition between CTAB molecules and SMON to occupy CMC intermolecular sites nearby to its carboxymethyl ( $\text{RCH}_2\text{OCOO}^-$ ) functional groups. Furthermore, its magnetic properties resulted to be dependent on the confinement degree of SMON into CMC/CTAB templates; where the confinement degree of the SMON is totally related to the size and morphology of CMC/CTAB templates.

As it has been reported elsewhere, the size of the intermolecular sites near to the  $\text{RCH}_2\text{OCOO}^-$  functional groups can be modified through the hydration of CMC molecules (Kumsah et al. 1976; Berthold et al. 1998). The hydration of CMC is achieved by

“dissolving” and keeping the polymer in aqueous dissolution during several days. It is worth mentioning that this hydration process does not involve the degradation of CMC molecules. Accordingly, the aim of this contribution is to report on the optimization of the size and morphological features of HNM based on SMON stabilized into CMC/CTAB templates. This optimization is accomplished through the variation of the size of the intermolecular sites nearby carboxymethyl ( $\text{RCH}_2\text{OCOO}^-$ ) functional groups of CMC. It is planned that, from the variation of the size of these intermolecular sites, it is possible to modify the manner SMON are dispersed into the CMC/CTAB templates; hence it is possible to modulate its final magnetic properties.

## Experimental section

### Materials

All chemical reagents, ferric chloride,  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , ferrous chloride,  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , urea [ $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ], CTAB and CMC ( $M_w = 250$  kDa,  $\text{DS} = 1.2$ ), were acquired from Aldrich Co. and were used as received without further treatment.

### Synthesis procedure

The hybrid nanostructured materials were synthesized following the route previously reported by our research group, with some modifications (Torres-Martínez et al. 2013). Briefly, aqueous dissolutions of CMC were prepared and kept in dissolution during 21 and 28 days before its use. Also, aqueous dissolutions of CTAB, inorganic salts ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}:\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , at molar ratio 2:1) and urea using deionized water (from Barnstead, EASYpure II system,  $\rho = 18$   $\text{M}\Omega\text{-cm}$ ), which was previously degassed by 10 min with oxygen-free nitrogen gas, were prepared. These dissolutions were prepared in a 10 mL volume at the necessary concentrations to obtain HNM with CMC:CTAB:SMON weight relations of 1:58.3:0.25 and 1:58.3:0.75.

The synthesis procedure for the preparation of HNM was carried out as follows. First, CMC that was hydrated by 21 or 28 days, as well as CTAB aqueous dissolutions were placed, at 30 °C, into a 100 mL round-bottom three-neck-flask, and magnetically stirred for 10 min at

200 rpm. Later, the inorganic salts dissolution was added to the reactor and stirred for 20 min, followed by the addition of urea aqueous dissolution. The concentration of the urea aqueous dissolution was adjusted considering a  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ :urea molar relation of 1:150, as it was proposed elsewhere (Bruce et al. 2004). This mixture was stirred during 10 min, and then the reactor was purged by 30 min with nitrogen gas, and sealed to maintain the reaction under an oxygen-free atmosphere. Later, the temperature in the reactor was raised to 80 °C and the stirring increased to 500 rpm. The reaction was kept at these conditions, and under reflux for 24 h in order to accomplish the formation of the HNM.

Once the synthesis was elapsed, colloidal orange-to-reddish dispersions (HNM samples) were obtained. The HNM samples were washed, employing cellulose dialysis tube (Fisherbrand, T3: 12.0–14.0 kDa MWCO), and deionized water (from Barnstead, EASYpure II system,  $\rho = 18 \text{ M}\Omega\text{-cm}$ ) for further characterization. Depending on the CMC:CTAB:SMON weight ratio, as well as the hydration days of the CMC employed in the aforementioned synthesis procedure, the samples were named as it is shown in Table 1.

## Characterization

Crystalline and morphological characteristics of the HNM samples were studied by transmission electron microscopy (TEM), using a FEI TITAN G<sup>2</sup> 80–300, operated at 300 kV, and employing electron microscopy (EM) techniques such as bright field (BF) and Z-contrast (HAADF-STEM) imaging as well as selected area electron diffraction (SAED). In order to characterize the synthesized HNM using such EM techniques, the specimens were prepared placing three drops of the synthesized samples onto carbon-coated grids.

**Table 1** Characteristics of the synthesized samples

Sample	CMC hydration period (days)	CMC weight content (mg)	CTAB weight content (mg)	SMON weight content (mg)
HNMO1	21	1.0	58.3	0.25
HNMO2	28	1.0	58.3	0.25
HNMO3	21	1.0	58.3	0.75
HNMO4	28	1.0	58.3	0.75

The magnetic properties of the samples were measured using a Quantum Design MPMS3, recording various magnetization field-dependent zero-field-cooled (ZFC) curves, using a temperature interval between 1.8 and 300 K; magnetization temperature-dependent ZFC and field-cooled (FC) curves at field strength of 100 Oe and 20 kOe; thermoremanent magnetization (TRM) curves in a temperature interval between 1.8 and 350 K; and isothermal remanent magnetization (IRM) and DC demagnetization (DCD) curves at 1.8 K.

## Results and discussion

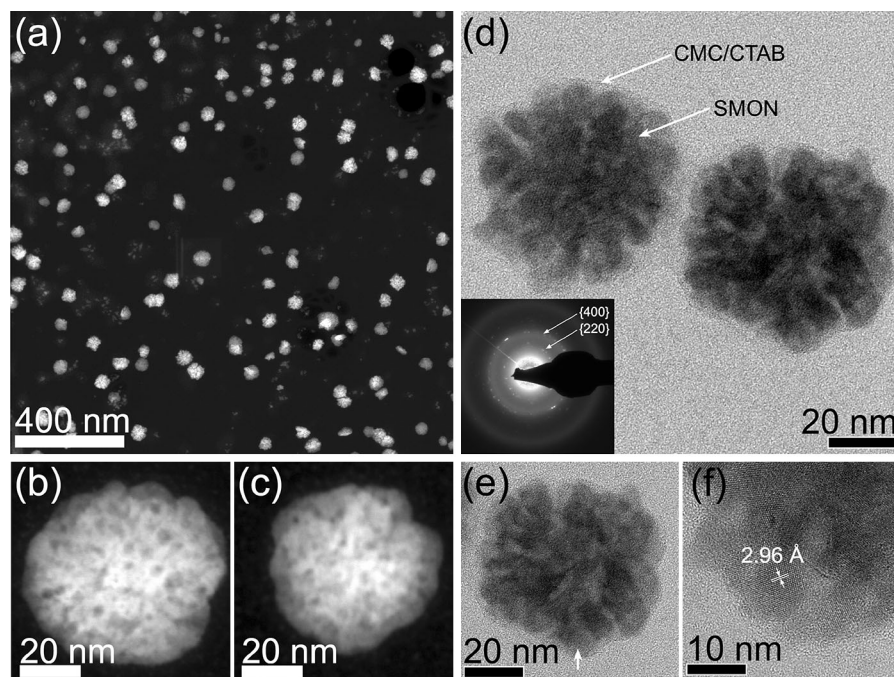
### Morphological features

The Fig. 1 shows EM images obtained from HAADF-STEM technique from sample HNMO1. In Fig. 1a, it is possible to observe several CMC/CTAB templates with quasi-spherical morphology. Figure 1b and c display images which obtained at higher magnification from selected CMC/CTAB templates. Considering the contrast that is seen in the HAADF-STEM images, the presence of SMON (brighter zones) embedded into the templates (darker zones) can be noticed. The size of these SMON is approximately 4 nm, whereas the size of the CMC/CTAB templates is 60 nm.

The Fig. 1d shows CMC/CTAB templates “wrapping” the synthesized SMON. The inset in this figure depicts the SAED pattern obtained from this zone. In this pattern, it is possible to identify diffraction rings attributed to the family planes {220} and {400} of the crystalline structure of magnetite (JCPDS: 19-0629). In Fig. 1e, it is observed a dense arrangement of SMON embedded into the CMC/CTAB templates; as well as the organic layer that is indicated in Fig. 1d. Figure 1f displays a higher magnification image obtained from the zone indicated in Fig. 1e. In this figure, the atomic arrangement of the SMON embedded into the templates can be recognized, where an interplanar distance of 2.96 Å can be observed. This interplanar spacing is consistent with that reported for planes {220} of the crystalline structure of magnetite (JCPDS: 19-0629).

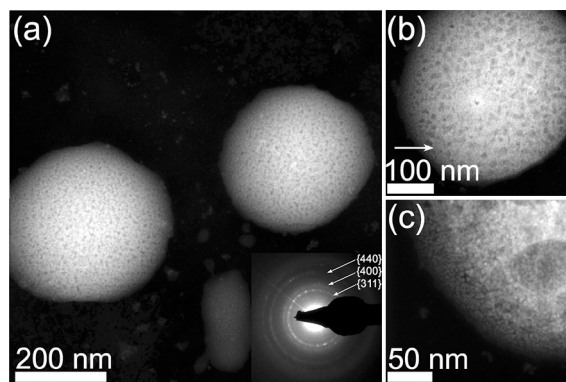
The Fig. 2 shows HAADF-STEM images obtained from sample HNMO2. Figure 2a and b show three CMC/CTAB templates with quasi-spherical morphology and size of approximately 350 nm; whereas the





**Fig. 1** EM characterization of sample HNMO1, from which it was obtained: **a** low magnification HAADF-STEM image of several CMC/CTAB templates; **b** and **c** high magnification images obtained from CMC/CTAB templates selected from the zone showed in **(a)**; **d** low magnification BF image of two CMC/

CTAB templates (*inset* SAED pattern obtained from this zone); **e** BF image obtained from one of the CMC/CTAB templates showed in **(d)**; and **f** high magnification BF image obtained from the zone indicated in **(e)**



**Fig. 2** HAADF-STEM images obtained from sample HNMO2 that show: **a** low magnification images of two *quasi-spherical* CMC/CTAB templates (*inset* SAED pattern obtained from this zone); **b** image showing the presence of SMON embedded in the *quasi-spherical* template; and **c** high magnification image that displays the distribution of the SMON in the zone indicated in **(b)**

size of the SMON is approximately 5 nm. The presence of SMON embedded in these templates can be noticed (brighter zones). As the inset in the Fig. 2a shows, the crystalline structure of the nanoparticles

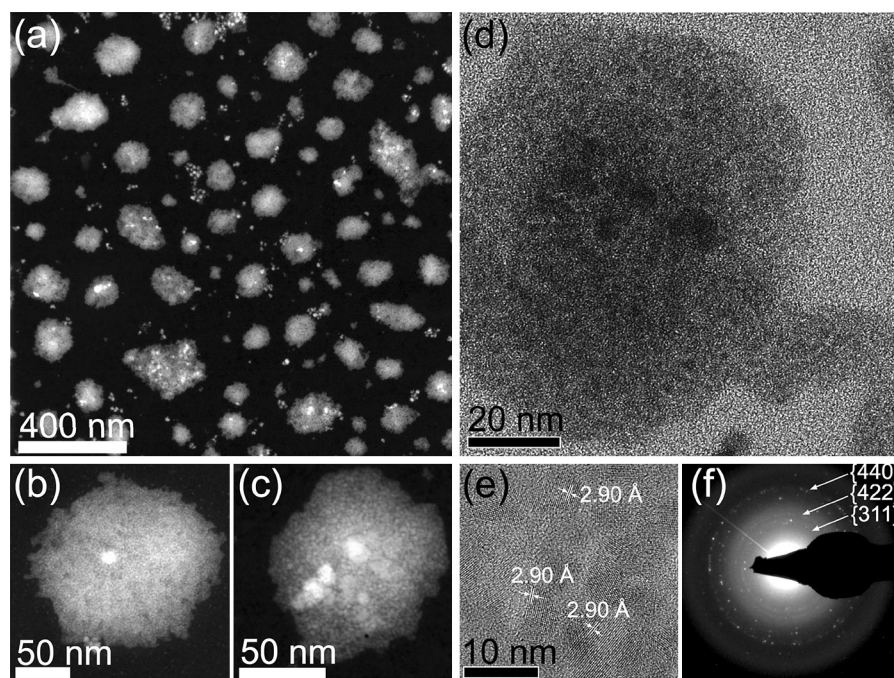
can be attributed to that reported for magnetite, since reflections of its family planes  $\{311\}$ ,  $\{400\}$ , and  $\{440\}$  can be identified. Figure 2c displays, at higher magnification, the zone indicated in Fig. 2b. Here it is possible to observe a dense arrangement of SMON nanoparticles embedded in the organic templates. It is worth to mention that the CMC/CTAB templates in this sample are almost six times bigger than those in sample HNMO1. In addition, from the contrast in these images, it is evident that the arrangement of the SMON in this sample is denser than that in HNMO1; the density of the SMON arrangement in the templates was qualitatively identified considering the size of the template and the mean distance between the SMON that are arranged the templates. These features indicate that the increment of the hydration time of CMC increases the size of the CMC/CTAB templates, and modify the arrangement of the SMON within them and its size.

The Fig. 3 shows EM images obtained from sample HNMO3. In Fig. 3a, organic templates with ovoid-like and quasi-spherical morphology can be observed,

with size between 70 and 300 nm. Thereby, this sample displays a change on the morphology of the CMC/CTAB, with respect to that observed in samples HNMO1 and HNMO2. Figure 3b and c show at higher magnification two quasi-spherical templates with a size of 150 and 180 nm, respectively, which were selected from the zone showed in Fig. 3a. Moreover, considering the size of the templates and the mean distance between the SMON (brighter zones), it is possible to indicate that the SMON arrangement is more compact than that in samples HNMO1 and HNMO2. The change of the morphology of the templates could be related to the increase on the SMON weight content. As it has been previously reported, as the SMON weight content is increased, the size of the templates increases and its morphology tends to be distorted (Torres-Martínez et al. 2013). This feature is related to the competition between SMON and CTAB molecules to occupy intermolecular sites nearby  $\text{RCH}_2\text{OCOO}^-$  functional groups of CMC. In Fig. 3d, several SMON embedded into an organic template can be clearly observed. These SMON depict a regular atomic arrangement, with an

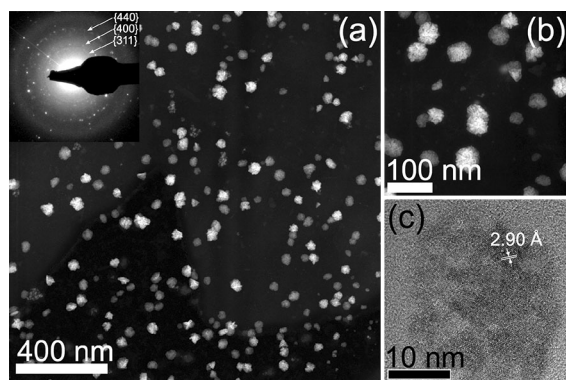
interplanar separation of  $2.90 \text{ \AA}$  (see Fig. 3e). This spacing is attributed to the separation between (220) planes of the crystalline structure of magnetite (JCPDS: 19-0629). SAED pattern in Fig. 3f confirms the crystalline structure of the SMON, since diffraction rings related to family planes  $\{311\}$ ,  $\{422\}$ , and  $\{440\}$  of magnetite can be noticed.

The Fig. 4 displays EM images obtained from sample HNMO4. Figure 4a shows a HAADF-STEM image where ovoid-like CMC/CTAB templates can be clearly observed, with a size of approximately 60 nm, in its longer dimension. As the SAED pattern indicates (see inset in Fig. 4a), there are reflections that can be identified as those reported for the family planes  $\{311\}$ ,  $\{400\}$ , and  $\{440\}$  of magnetite (JCPDS: 19-0629). The Fig. 4b depicts a higher magnification image of a zone selected from Fig. 4a, where it can be noticed the presence of SMON embedded into the ovoid-like organic templates. Figure 4c shows the atomic arrangement of the SMON embedded in a template selected from Fig. 4b; whose interplanar spacing is  $2.90 \text{ \AA}$ . This spacing can be related to that reported for the planes (220) of magnetite (JCPDS: 19-0629).



**Fig. 3** EM characterization of sample HNMO3, from which it was obtained: **a** low magnification HAADF-STEM image of several *quasi-spherical* and *ovoid-like* CMC/CTAB templates; **b** and **c** high magnification HAADF-STEM images of two *quasi-spherical* CMC/CTAB templates selected from the zone

showed in **(a)**; **d** low magnification BF image of one of the *quasi-spherical* CMC/CTAB templates showed in **(a)**; **e** high magnification image obtained from the template showed in **(d)**; and **f** SAED pattern obtained from the template showed in **(d)**



**Fig. 4** EM characterization of sample HNMO4, from which it was obtained: **a** low magnification HAADF-STEM image of several *quasi-spherical* CMC/CTAB templates (*inset* SAED pattern obtained from this zone); **b** HAADF-STEM image of various *quasi-spherical* templates selected from the zone showed in **(a)**; and **c** high magnification BF image of one of the templates showed in **(b)**

The Fig. 5 shows the SMON size distribution for the synthesized HNM samples. Adjusting the experimental measurements, of at least 700 nanoparticles, to a Gauss statistic, it is obtained that the mean size of the SMON varies from 3.6 to 4.2 nm; whereas the standard deviation varies between 1.3 and 1.4 nm. Although there is a slight variation of the mean particle size among the samples, it can be notice that the samples with larger particle size are HNMO2 and HNMO3; as well as the HNMO2 and HNMO4 depict the larger standard deviation.

Variations on the particle size and its distribution can be explained as follows. As it was reported previously, the size of the SMON is restricted by the size of the intermolecular site in the CMC, where the nanoparticles nucleate and grow (Torres-Martínez et al. 2013). In addition, as it has been established in the literature, the size of the intermolecular sites in the CMC could change as a result of the hydration of the polymer (Kumsah et al. 1976; Berthold et al. 1998). This phenomenon occurs due to the adsorption of water molecules on hydrophilic groups in the CMC ( $\text{RCH}_2\text{OCOO}^-$ ). Considering that the SMON are stabilized in sites nearby to  $\text{RCH}_2\text{OCOO}^-$  groups, thus an increment on the size of these intermolecular sites will increase the size of the nanoparticles.

Following this reasoning, it is possible to argue that as the hydration time increases, more  $\text{RCH}_2\text{OCOO}^-$  groups will absorb water molecules, hence there will be an increment on the available intermolecular sites

for the nucleation and growth of SMON. These sites could be large enough to accommodate both CTAB molecules and SMON. Considering that the affinity between metal cations and  $\text{RCH}_2\text{OCOO}^-$  groups overcome that one between the later and the polar head of CTAB, it is safe to state that the intermolecular sites nearby carboxymethyl groups will be occupied by SMON (Torres-Martínez et al. 2013). This could explains the increment on the size of CMC/CTAB templates as a function of the increment of the hydration time of CMC, as well as the increment on the density of the SMON arrangement in the templates.

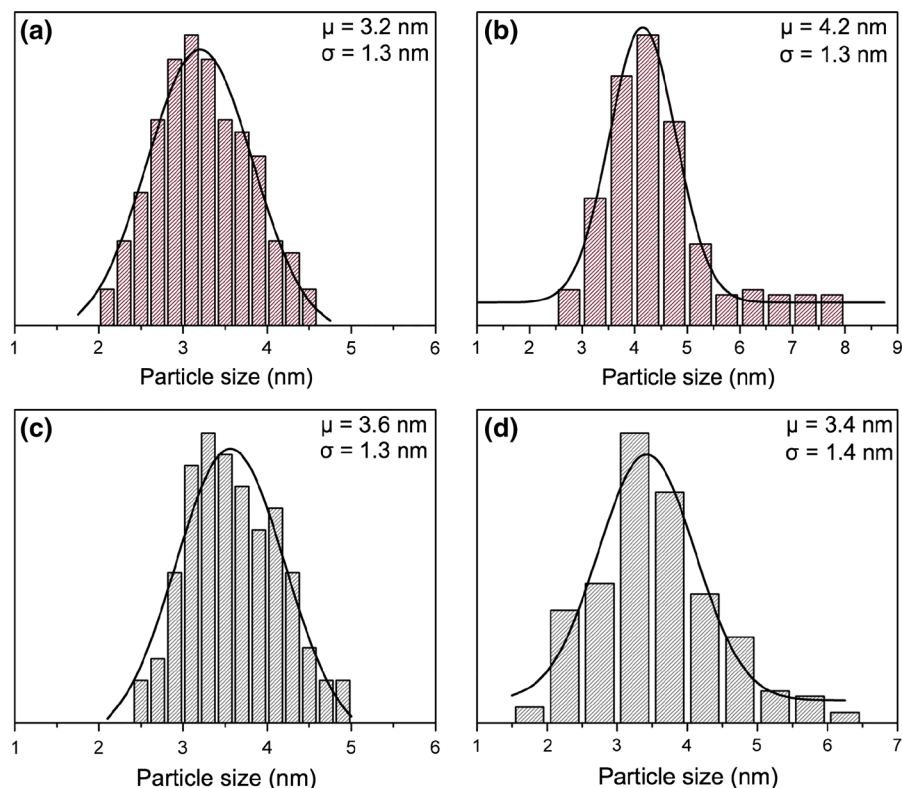
The explanation aforementioned seems to disagree with the morphological features that were observed in samples HNMO3 and HNMO4, since the size of the templates in the sample synthesized with CMC hydrated by 21 days is larger than those with CMC hydrated by 28 days. To account for this observation, we should consider the following. As it has been reported in the literature, as the concentration of inorganic salts in the reaction increases, the quantity of  $\text{RCH}_2\text{OCOO}^-$  groups available to interact with CTAB diminishes (Torres-Martínez et al. 2013). This phenomenon changes the morphology of templates from *quasi-spherical* to *ovoid-like*, and their size increases as well. In addition, as it has been stated above, an increment on the hydration time from 21 to 28 days induces an increment on the size of the intermolecular sites nearby  $\text{RCH}_2\text{OCOO}^-$  groups. Since the morphology of the templates in sample HNMO4 is *quasi-spherical*, whereas those of sample HNMO3 are *ovoid-like*, it is safe to argue that after 28 days of hydration the size of intermolecular sites of CMC is large enough to absorb more CTAB molecules. This reasoning agrees with the particle size distributions obtained for samples HNMO3 and HNMO4 (see Fig. 5); as well as with the fact that the SMON arrangement in templates of HNMO3 is denser than that observed in sample HNMO4.

#### Static magnetic features

The Fig. 6 shows the magnetization field-dependent curves,  $M(H)$ , obtained from samples HNMO1, HNMO2, and HNMO3 at 1.8 K. These curves were normalized, in each case, to its maximum magnetization ( $M_{\text{max}}$ ). As it can be observed in these curves, all samples display hysteric characteristics that agree



**Fig. 5** Curves of the particle size distribution obtained from samples: **a** HNMO1, **b** HNMO2, **c** HNMO3, and **d** HNMO4

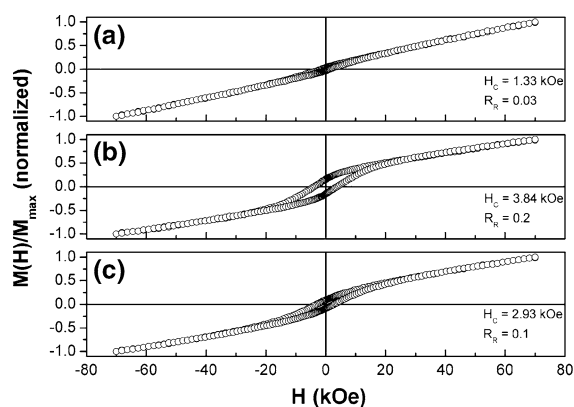


with those expected for soft ferromagnetic materials. Although it is noticeable that the samples that display higher coercivity ( $H_C$ ) are those with the denser arrangement of SMON; as it was mentioned in the previous section, the density of the SMON arrangement was qualitatively identified from the HAADF-STEM images of the samples. This tendency can be explained as follows (Blanco-Mantecón and O'Grady

2006; Knobel et al. 2004; Şimşek et al. 2012). The magnetic interactions among nanoparticles increases the magnitude of the energy that is needed to the reorientation of their magnetic moments, since the magnetic energy of the applied field should overcome the energy related to its coupling. The energy of this coupling can be as high as the number of nanoparticles that are subjected to a “cooperative” magnetic response.

As the HAADF-STEM images show, the SMON in the samples HNMO1, HNMO2, and HNMO3 are densely arranged in the CMC/CTAB templates; hence it is reasonable to think that the more dense the SMON arrangement, the higher the magnetic energy for the reorientation of the SMON magnetic moment will be. Since  $H_C$  is related to the magnetic energy for the reorientation of the magnetic moments, it is safe to say that an increment on the density of the arrangement of SMON in the templates will lead to an increment on the  $H_C$  of the samples.

As it can be observed in Fig. 6, the remanence ratio ( $R_R$ ) is less than that expected for non-interactive nanoparticles with cubic or uniaxial anisotropy,  $R_R = 0.8$  and  $0.5$ , respectively (Calero-DdelC and



**Fig. 6** Magnetization field-dependent ZFC curves obtained at 1.8 K from samples: **a** HNMO1, **b** HNMO2 and **c** HNMO3

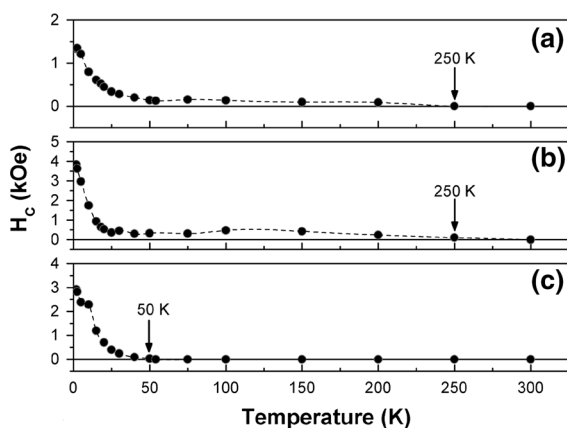
Rinaldi 2007; Ibusuki et al. 2001; López et al. 2008; Maaz et al. 2007). As it has been reported, this reduced magnitude of  $R_R$ , as well as the noticeable lack of saturation, even at magnetic fields as high as 70 kOe, can be attributed to the high surface/volume ratio of the SMON (Coey 1971; Gazeau et al. 1997; Kodama 1999; Lin et al. 1995; Misra et al. 2004). Since this ratio increases as particle size decreases, the variation on  $R_R$  of samples HNMO1, HNMO2, and HNMO3 is consistent with the obtained particle size distribution of these samples (see Fig. 5).

The Fig. 7 shows the evolution of  $H_C$  as a function of temperature. As it can be noticed, the magnitude of  $H_C$  falls to zero for all samples, but this occurs at different temperatures; for samples HNMO1 and HNMO2 occurs at 250 K, whereas for sample HNMO3 happens at approximately 54 K. The disappearance of hysteretic characteristics, as  $H_C$ , can be related to the transition of the samples to the superparamagnetic regime. The superparamagnetic relaxation of magnetic nanoparticles occurs when the thermal energy surpasses the energy that maintains stable the reorientation of the nanoparticles' magnetic moment. Hence, if we consider that this energy highly depends on the interactions among nanoparticles, the fact that  $H_C$  decreases to zero at the lowest temperature for HNMO3 implies that the energy of the interaction in this sample is lower than that observed in samples HNMO1 and HNMO2.

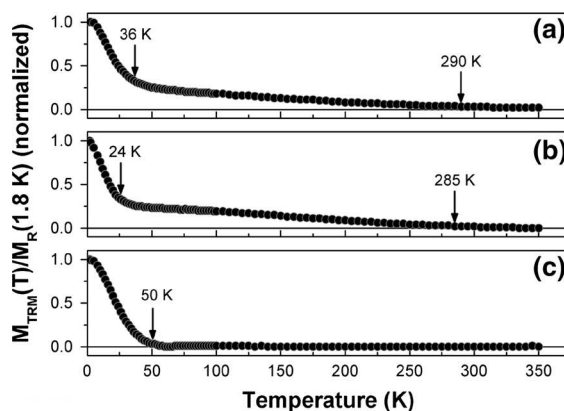
Nonetheless, as Fig. 7 shows, the decrement rate of  $H_C$  as a function of temperature is similar for HNMO2 and HNMO3, and higher than that observed in sample

HNMO1. As the HAADF-STEM images show, HNMO2 and HNMO3 are the samples with denser SMON arrangements; hence its high decrement rate could be related to demagnetizing interactions among the SMON (Knobel et al. 2004). The source of this kind of interaction is the magnetostatic energy, which tends to be increased as the quantity of SMON in the template does. Moreover, this energy contributes to  $H_C$  for the demagnetization of the samples. This result does not contrast with that obtained from  $M(H)$  at 1.8 K, which suggest that the interaction among SMON increases the magnetic energy for their reorientation. Accordingly, this occurs due to a blockage of the magnetic moments to response "cooperatively" at 1.8 K. However, as temperature increases, the coupling among magnetic moments is surpassed by the thermal energy, and they can be reoriented individually, breaking the interaction equilibrium. As it has been suggested in the literature, this phenomenon could lead to antiparallel orientation among the magnetic moments of the SMON (Blanco-Mantecón and O'Grady 2006; Şimşek et al. 2012).

The Fig. 8 displays the TRM curves obtained from the synthesized samples. As it can be noticed in these curves, the magnitude of  $M_R$  decreases as temperature increases and eventually falls to zero; this is consistent with the transition of the samples to the superparamagnetic regime. There can be observed that  $M_R$  falls to zero at 290, 285, and 50 K for samples HNMO1, HNMO2, and HNMO3, respectively. The tendency on the decay of  $M_R$  is similar to that observed for the decay of the  $H_C$  (see Fig. 7). This result supports the



**Fig. 7** Curves of  $H_C$  as a function of the temperature obtained from samples: **a** HNMO1, **b** HNMO2, and **c** HNMO3

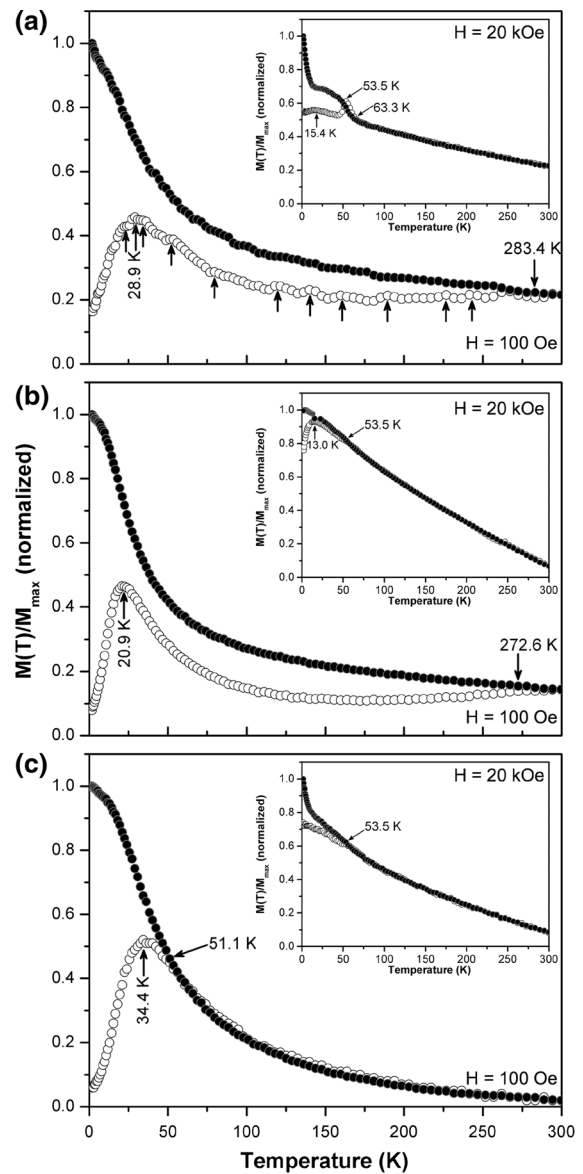


**Fig. 8** TRM curves obtained from samples: **a** HNMO1, **b** HNMO2 and **c** HNMO3

aforementioned explanation regarding the manner that the samples lose its hysteretic characteristics.

Likewise, the TRM curves of samples HNMO1 and HNMO2 depict an inflexion at 36 and 24 K, respectively, from which  $M_R$  decays slower. This change on the  $M_R$  rate of decay suggests that the de-blocking of entire populations of magnetic moments occurs through processes that happen at distinct temperatures. In the literature, it has been stated that this phenomenon appears in samples with broad particle size distributions, as well as in those with strong interactions among particles (Blanco-Mantecón and O'Grady 2006; Knobel et al. 2004). As it is shown in Fig. 5, the size distribution of these samples is relatively narrow ( $\sigma = 1.3$  nm), thus the manner that  $M_R$  decays as a function of temperature depends on the nature of the interactions among the SMON in the CMC/CTAB templates.

The Fig. 9 shows the magnetization temperature-dependent,  $M(T)$ , ZFC and FC curves, obtained at a constant field of 100 Oe from samples HNMO1, HNMO2, and HNMO3. All the ZFC curves show an increment on its magnetization as temperature increases, until they reach a maximum, before which they fall. This maximum can be attributed to the blocking temperature of each sample ( $T_B$ ). Blocking temperature is related to the temperature above which the reorientation of the nanoparticles' magnetic moments is de-blocked by the thermal energy to its further transition to the superparamagnetic regime (Garza-Navarro et al. 2012, 2010; Martínez et al. 1996). The  $T_B$  for samples HNMO1, HNMO2 and HNMO3 is 28.9, 20.9 and 34.4 K, respectively. Furthermore, the ZFC curve of sample HNMO1 depicts local maxima at different temperatures (indicated with arrows in the graph). There can be also notice that ZFC curve of HNMO2 shows an increment on its magnetization at temperatures above 100 K. Following the aforementioned reasoning, regarding the de-blocking of the magnetic moments at  $T_B$ , these local maxima can be attributed to de-blocking processes of distinct populations of SMON that are stabilized in the CMC/CTAB templates. It is worth to mention that this result is congruent with those obtained from measuring of TRM curves. Moreover, these de-blocking processes imply that the "magnetic neighborhood" of these SMON populations differs from those nanoparticles that relax at  $T_B$ . So, if we consider that the magnetic response of the samples



**Fig. 9** Magnetization temperature-dependent ZFC (open circles) and FC (solid circles) curves obtained at the indicated constant magnetic field from samples: **a** HNMO1, **b** HNMO2 and **c** HNMO3. Inset in each graph shows the magnetization temperature-dependent ZFC and FC curves that were recorded using a constant magnetic field of 20 kOe from each sample

depends on the interactions among the SMON, it is reasonable to think that the variation on the "magnetic neighborhood" where SMON relax corresponds to variations on the density of its arrangement in the templates (Torres-Martínez et al. 2013).

In Fig. 9, it is noticeable that the width of ZFC curve of sample HNMO3 is significantly wider than

that observed in the other samples. As it has been documented in the literature, the width of ZFC curve can be attributed to the width of the distribution of energetic barriers over which the magnetic moments are reorientated (Blanco-Mantecón and O'Grady 2006; Garza-Navarro et al. 2012; Knobel et al. 2004; Martínez et al. 1996). The width of this distribution can be related to the particle size distribution in non-interacting systems, or to the manner that the particles cooperate on its reorientation in interacting systems. Considering that the particle size distribution of HNMO3 is narrow ( $\sigma = 1.3$  nm), it is possible to state that the width of ZFC curve refers to a wide distribution of energetic barriers over which the SMON relax in a “cooperative” fashion.

In addition, there can be notice that the FC curve depicts, in all cases, a remarkable irreversibility with the ZFC curve (see Fig. 9). The temperature at which this irreversibility occurs is 283, 272.4, and 51.1 K for samples HNMO1, HNMO2, and HNMO3, respectively. This irreversibility is related to the ferromagnetic response of surface spins at the SMON that were “frozen” during the FC process (Garza-Navarro et al. 2012, 2010; Martínez et al. 1996). This result agrees with that obtained from the  $M(H)$  measuring, regarding the absence of saturation in the samples even at fields as high as 70 kOe. Moreover, the FC curves of samples HNMO2 and HNMO3 show an inflexion at temperatures below its  $T_B$ , after which the curves exhibit a plateau-like feature. This feature suggests a significant interaction among the SMON. This interaction blocks the reorientation of its magnetic moments as the temperature continues to decrease.

The insets in the Fig. 9 displays the  $M(T)$  curves obtained at 20 kOe for each sample. In these graphs, it is notice that the irreversibility between the ZFC and FC is still present. This irreversibility at fields as high as 20 kOe corroborates the hypothesis about the blocking of surface spins in the SMON (Garza-Navarro et al. 2012, 2010). It can be also noticed that the temperature at which the irreversibility occurs is lower than that observed at 100 Oe, as well as the temperature assigned as  $T_B$  for each sample. These phenomena are related to the high magnetic energy available to block the surface spins and to reorient the nanoparticles' magnetic moments. Following this reasoning, the shifts to lower temperatures or disappearance of local maxima from ZFC curves, the narrowing of its ZFC curves, and the monotonous

increment of FC curves at low temperatures are related to the polarization of the interactions among the SMON.

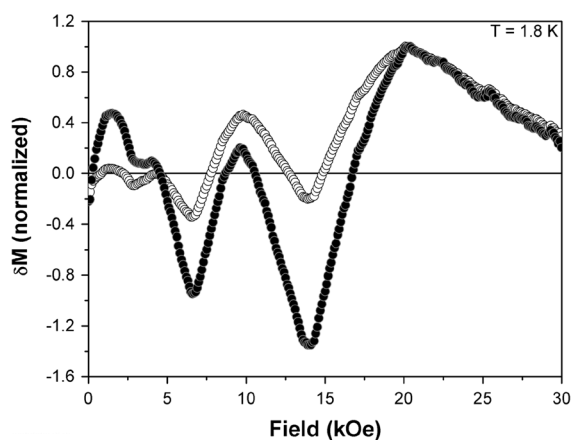
In order to get further insight regarding the nature of the interaction among the SMON, we proceed to the measuring of IRM and DCD features of samples HNMO1 and HNMO2. Accordingly, Fig. 10 shows the performance of the parameter  $\delta M$ , obtained in a magnetic field interval between 0 and 30 kOe at 1.8 K. This parameter describes the deviation from an ideal behavior of a non-interacting particles system. The Wohlfarth line describes this ideal behavior, and can be expressed as follows (Wohlfarth 1958):

$$Mr_{DCD}/Mr_{max} = 1 - 2(Mr_{IRM}/Mr_{max}), \quad (1)$$

where  $Mr_{DCD}$ ,  $Mr_{IRM}$ , and  $Mr_{max}$  are the remanent magnetization DCD, the isothermal remanent magnetization and the remanent magnetization related to the saturation, respectively. The deviation from the behavior predicted by Wohlfarth is described by the remanence parameter  $\delta M$ , as follows (Blanco-Mantecón and O'Grady 2006):

$$Mr_{DCD}/Mr_{max} = 1 - 2(Mr_{IRM}/Mr_{max}) + \delta M. \quad (2)$$

As it has been reported in the literature, this parameter has values far from zero for interacting particles systems, and the sign of  $\delta M$  indicates the nature of the dominant interaction; if the sign is negative, the dominant interactions are demagnetizing, whereas if the sign is positive, the interactions are magnetizing in nature (Bueno-Baqués et al. 2001; Mayo et al. 1991; Zhu and Bertram 1991).



**Fig. 10** Curves of the parameter  $\delta M$  as a function of the applied magnetic field, obtained from samples HNMO1 (open circles) and HNMO2 (solid circles)

In Fig. 10, it is observed that both kinds of interactions are present in the samples HNMO1 and HNMO2. These interactions are predominantly demagnetizing at low and intermediate magnetic fields, but magnetizing at fields near to 30 kOe. In addition, the deviation at low and intermediate fields of HNMO2 to demagnetizing interactions is higher than that described by HNMO1. Also, the deviation at fields above 15 kOe of HNMO1 to magnetizing interactions is higher than that observed in HNMO2. These deviations unequivocally indicate that the magnetic response of both samples is dominated by the interactions among the SMON.

According to the literature, the interactions among magnetic particles can be classified as (Mayo et al. 1991; Zhu and Bertram 1991): (1) long-range interactions, also known as magnetostatic or demagnetizing, that occur due to the dipolar interactions among magnetic particles; and (2) short-range interactions, also known as magnetizing, that occurs through the exchange-coupled particles. Since the deviations at high fields are mostly to magnetizing-like interactions, it is possible to argue that the interactions among SMON is limited to occur inside each CMC/CTAB template, hence does not occur among templates. Nonetheless, the fact that the deviations of HNMO2 curve to demagnetizing interactions are more prominent than that showed by sample HNMO1 indicates that the interactions among SMON are larger ranged. This result is congruent with the qualitative observations regarding the variation on the density of SMON arrangement in the CMC/CTAB templates of each sample.

## Conclusions

The experimental evidence obtained from EM techniques, such as BF and SAED, shows that the crystalline structure of the synthesized SMON corresponds to magnetite. As the HAADF-STEM images show, the morphology of the CMC/CTAB templates is highly dependent of the weight ratio of CTAB:SMON, as well as the hydration days of the CMC that is used for the synthesis of the HNM. In addition, from the control of these parameters is possible to modify the density of the SMON arrangement in the CMC/CTAB templates. The results obtained from the static magnetic measuring of the samples suggest that features

such as remanence, coercivity, and blocking/deblocking processes of the nanoparticles' magnetic moments are highly dependent on the interaction among the SMON in the templates. According to the IRM and DCD measurements, the nature of these interactions can be magnetizing or demagnetizing, depending on the morphology of the CMC/CTAB templates and the density of the SMON arrangement stabilized within. Therefore, in this contribution it was reported the synthesis of HNM following a simple one-pot chemical approach, whose magnetic features can be modulated or tuned from the control of the SMON arrangement into quasi-spherical and ovoid-like CMC/CTAB templates. Moreover, this contribution settles the principles for the preparation of new hybrid nanostructured materials with desirable magnetic properties to be applied as drug delivery vehicles or hyperthermia inductors.

**Acknowledgments** This research was supported by CONACYT, project number 153482, and by PAICYT-UANL fund, project number IT686-11.

## References

- Anirudhan TS, Gopal SS, Sandeep S (2014) Synthesis and characterization of Montmorillonite/N-(carboxyacyl) Chitosan coated magnetic particle nanocomposites for controlled delivery of paracetamol. *Appl Clay Sci* 88–89:151–158
- Berthold J, Olsson RJO, Salmeán L (1998) Water sorption to hydroxyl and carboxylic acid groups in carboxymethyl-cellulose (CMC) studied with NIR-spectroscopy. *Cellulose* 5:281–298
- Blanco-Mantecón M, O'Grady K (2006) Interaction and size effects in magnetic nanoparticles. *J Magn Magn Mater* 296:124–133
- Bruce JJ, Taylor J, Todd M, Davies M, Borioni E, Sangregorio C, Sen T (2004) Synthesis, characterisation and application of silica-magnetite nanocomposites. *J Magn Magn Mater* 284:145–160
- Bueno-Baqués D, Medina-Boudrí A, Matutes-Aquino J (2001) Remanence properties of co-precipitated cobalt ferrite. *J Magn Magn Mater* 226:1412–1414
- Calero-DdelC VL, Rinaldi C (2007) Synthesis and magnetic characterization of cobalt-substituted ferrite ( $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ) nanoparticles. *J Magn Magn Mater* 314:60–67
- Cao S-W, Zhu Y-J, Ma M-Y, Li L, Zhang L (2008) Hierarchically nanostructured magnetic hollow spheres of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  and  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ : preparation and potential application in drug delivery. *J Phys Chem C* 112:1851–1856
- Chaleawlerlert-umpon S, Pimpha N (2012) Morphology-controlled magnetite nanoclusters via polyethyleneimine-mediated solvothermal process. *Mater Chem Phys* 135:1–5
- Coe JMD (1971) Noncollinear spin arrangement in ultrafine ferrimagnetic crystallites. *Phys Rev Lett* 27:1140–1142



- Covaliu CI, Jitaru I, Paraschiv G, Vasile E, Biriş S-Ş, Diamandescu L, Ionita V, Iovu H (2013) Core-shell hybrid nanomaterials based on  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  particles coated with PVP or PEG biopolymers for applications in biomedicine. *Powder Technol* 237:415–426
- Garza-Navarro MA, Torres-Castro A, García-Gutiérrez DI, Ortiz-Rivera L, Wang YC, González-González VA (2010) Synthesis of spinel-metal-oxide/biopolymer hybrid nanostructured materials. *J Phys Chem C* 114:17574–17579
- Garza-Navarro MA, Reyes-Melo ME, González-González V, Guerrero-Salazar C, Ortiz-Méndez U (2012) Modeling of isochronal complex magnetic susceptibility of polymer-magnetic nanocomposites using fractional calculus. *J Appl Polym Sci* 123:2154–2161
- Gazeau F, Dubois E, Hennion M, Perzynski R, Raikher YL (1997) Quasi-static neutron scattering on  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nanoparticles. *Europhys Lett* 40:575–580
- Ibusuki T, Kojima S, Kitakami O, Shimada Y (2001) Magnetic anisotropy and behaviors of Fe nanoparticles. *IEEE Trans Magn* 37:2223–2225
- Kim D-H, Nikles DE, Brazel CS (2010) Synthesis and characterization of multifunctional chitosan- $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles for magnetic hyperthermia and drug delivery. *Materials* 3:4051–4065
- Knobel M, Socolovsky LM, Vargas J (2004) Propiedades magnéticas y de transporte de sistemas nanocristalinos: conceptos básicos y aplicaciones a sistemas reales. *Rev Mex Física E* 50:8–28
- Kodama RH (1999) Magnetic nanoparticles. *J Magn Magn Mater* 200:359–372
- Kumsah CA, Pass G, Phillips GO (1976) The interaction between sodium carboxymethylcellulose and water. *J Solut Chem* 5:799–806
- Lin D, Nunes AC, Majkrzak CF, Berkowitz AE (1995) Polarized neutron study of the magnetization density distribution within a  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  colloidal particle II. *J Magn Magn Mater* 145:343–348
- López JL, Pfannes H-D, Paniago R, Sinnecker JP, Novak MA (2008) Investigation of the static and dynamic magnetic properties of  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles. *J Magn Magn Mater* 320:e327–e330
- Maaz K, Mumtaz A, Hasanain SK, Ceylan A (2007) Synthesis and magnetic properties of cobalt ferrite ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) nanoparticles prepared by wet chemical route. *J Magn Magn Mater* 308:289–295
- Martínez B, Roig A, Obradors X, Molins E, Rouanet A, Monty C (1996) Magnetic properties of  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nanoparticles obtained by vaporization condensation in a solar furnace. *J Appl Phys* 79:2580–2586
- Mayo PI, O'Grady K, Kelly PE, Cambridge J, Sanders IL, Yogi T, Chantrell RW (1991) A magnetic evaluation of interaction and noise characteristics of  $\text{CoNiCr}$  thin films. *J Appl Phys* 69:4733–4735
- Misra RDK, Gubbala S, Kale A, Egelhoff WF (2004) A comparison of the magnetic characteristics of nanocrystalline nickel, zinc, and manganese ferrites synthesized by reverse micelle technique. *Mater Sci Eng, B* 111:164–174
- Ruiz-Hernández E, Baeza A, Vallet-Regí M (2011) Smart drug delivery through DNA/magnetic nanoparticle gates. *ACS Nano* 5:1259–1266
- Şimşek T, Akansel S, Özcan Ş (2012) Effect of hexane on magnetic blocking behavior of FePt nanoparticles. *J Magn Magn Mater* 324:3924–3928
- Sivakumar B, Aswathy RG, Nagaoka Y, Suzuki M, Fukuda T, Yoshida Y, Maekawa T, Sakthikumar DN (2013) Multifunctional carboxymethyl cellulose-based magnetic nanovector as a theragnostic system for folate receptor targeted chemotherapy, imaging, and hyperthermia against cancer. *Langmuir* 29:3453–3466
- Torres-Martínez NE, Garza-Navarro MA, Lucio-Porto R, García-Gutiérrez D, Torres-Castro A, González-González VA (2013) One-pot synthesis of magnetic hybrid materials based on ovoid-like carboxymethyl-cellulose/cetyltrimethylammonium-bromide templates. *Mater Chem Phys* 141:735–743
- Wohlfarth EP (1958) Relations between different modes of acquisition of the remanent magnetization of ferromagnetic particles. *J Appl Phys* 29:595–596
- Xie X, Zhang C (2011) Controllable assembly of hydrophobic superparamagnetic iron oxide nanoparticle with mPEG-PLA copolymer and its effect on mr transverse relaxation rate. *J Nanomater* 2011:152524
- Zhang C, Xie X, Liang S, Li M, Liu Y, Gu H (2012) Monodispersed high magnetic resonance sensitive magnetite nanocluster probe for detection of nascent tumors by magnetic resonance molecular imaging. *Nanomed Nanotechnol, Biol Med* 8:996–1006
- Zhu J-G, Bertram HN (1991) Self-organized behavior in thin-film recording media. *J Appl Phys* 69:4709–4711
- Zhu L, Wang D, Wei X, Zhu X, Li J, Tu C, Su Y, Wu J, Zhu B, Yan D (2013) Multifunctional pH-sensitive superparamagnetic iron-oxide nanocomposites for targeted drug delivery and MR imaging. *J Control Release* 169:228–238

**Table 2.** Coercivity ( $H_C$ ), mean blocking temperature ( $T_{Bm}$ ), effective anisotropy constant ( $K_{eff}$ ) and exchange length ( $L_{ex}$ ) obtained from synthesized samples.

Sample	$H_C$ (kOe)	$T_{Bm}$ (K)	$K_{eff}$ ( $\times 10^3$ J/m <sup>3</sup> )	$L_{ex}$ (nm)
HNCo01	0.57	14.4	6.8	38.5
HNCo02	1.8	3.8	58.3	13.1
HNCo03	1.9	5.4	119.0	9.2

**Premio UANL a la Invención: Reconocimiento a la Propiedad Intelectual  
Edición 2014**

**Listado de Ganadores**

434	PATENTE	MX/a/2014/016131	Vector tricistrónico para realizar ensayos de interacción de proteínas por medio de la técnica de fluorescencia por complementación bimolecular en cultivo de células de mamífero	Dr.	Fermín	Mar	Aguilar	Facultad de Ciencias Biológicas	Investigador
					Brenda Giselle	Flores	Garza	Facultad de Ciencias Biológicas	Estudiante
				Dra	Diana	Reséndez	Pérez	Facultad de Ciencias Biológicas	Investigador
374	PATENTE	MX/a/2014/010678	Proceso para sintetizar materiales híbridos nanoestructurados basados en nanopartículas de óxidos espinela y templates de complejos de coordinación carboximetil-celulosa/bromuro de cetiltrimetil-amonio	Dr.	Marco Antonio	Garza	Navarro	Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica	Investigador
				Dr.	Alejandro	Torres	Castro	Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica	Investigador
				MC.	Nubia Esther	Torres	Martínez	Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica	Estudiante
				Dr.	Virgilio Ángel	González	González	Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica	Investigador
437	PATENTE	MX/a/2014/010677	Proceso totalmente ecológico para sintetizar materiales compósitos basados en nanopartículas de plata y carboximetil-celulosa	Dr.	Marco Antonio	Garza	Navarro	Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica	Investigador
				Dr.	Alejandro	Torres	Castro	Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica	Investigador
				Dr.	Virgilio Ángel	González	González	Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica	Investigador
445	PATENTE	MX/a/2014/016059	Proceso para la producción de biocombustible a partir de cera de candelilla (Biomasa)	Dr.	Alejandro	Torres	Castro	Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica	Investigador
				Dr.	Marco Antonio	Garza	Navarro	Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica	Investigador
				Dr.	Virgilio Ángel	González	González	Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica	Investigador
450	PATENTE	MX/a/2015/003936	Aeronave no tripulada desarmable tipo aeroplano	Ing.	Arturo	Paz	Pérez	Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica	Estudiante
				Dr.	Martín	Castillo	Morales	Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica	Docente
				Dra.	Patricia del Carmen	Zambrano	Robledo	Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica	Investigador
594	PATENTE	MX/a/2014/016127	Composición de vidrio sílico-sódico-cálcico fortalecible mecánicamente por intercambio iónico y su proceso de fabricación y tratamiento	Dr.	Eduardo Maximiano	Sánchez	Cervantes	Facultad de Ciencias Químicas	Investigador
				MC.	Jorge Raymundo	Loredo	Murphy	Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica	Investigador
600	PATENTE	MX/a/2014/016128	Celdas solares nanocristalinas basadas en capas delgadas de sulfuro de antimonio y sulfuro de indio y método de su obtención	Dr.	Eduardo Maximiano	Sánchez	Cervantes	Facultad de Ciencias Químicas	Investigador
				Lic.	Alí Margot	Huerta	Flores	Facultad de Ciencias Químicas	Estudiante